This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

UC-NRLF
$B 277 943

C. Arnold

Abriss der allgemeinen oder physikalischen Chemie

Zweite Auflage

Leopold Voss in Hamburg

Digitized by Google

LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

Class

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

C. Arnold,

Abriß der allgemeinen oder physikalischen Chemie.

Zweite Auflage.

Digitized by Google

Digitized by Google

Abriß der allgemeinen oder physikalischen Chemie.

Als Einführung
in die Anschauungen der modernen Chemie

bearbeitet von

Dr. Carl Arnold,
Professor der Chemie in Hannover.

Zweite verbesserte und ergänzte Auflage.

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

Hamburg und Leipzig
Verlag von Leopold Voss
1906.

Digitized by Google

GENERAL

Erste Auflage Januar 1903.

Alle Rechte, insbesondere das Recht der Übersetzung, vorbehalten.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Digitized by Google

Vorworte.

Erste Auflage. Dieser Abriß ist ein erweiterter Abdruck des die allgemeine Chemie umfassenden Teiles der elften Auflage meines Repetitoriums der Chemie, zu dessen Separatherausgabe mich die Erwägung führte, daß für Viele, denen mein Repetitorium zu wenig umfassend ist, dennoch dessen die allgem. Chemie behandelnder Teil zur Vorbereitung für das Studium größerer Werke (NERNST, Theoretische Chemie, OSTWALD, Lehrbuch der allgem. Chemie, OSTWALD, Grundriß der allgem. Chemie, VAN'T HOFF, Vorlesungen über theoretische u. physik. Chemie, PLANCK, Thermodynamik, TRAUBE, Grundriß der physik. Chemie usw.) geeignet sein dürfte.

Unter Vermeidung schwierigerer mathematischer Beweisführung wird eine kurze Darlegung der modernen Anschauungen der allgem. Chemie gegeben u. durch ein ausführliches Register eine rasche Orientierung ermöglicht.

Hannover, im Januar 1903.

Zweite Auflage. Infolge vielfach ausgesprochener Wünsche erfolgte eine Vermehrung des Inhalts, so daß derselbe nur noch etwa zur Hälfte in der demnächst erscheinenden zwölften Auflage meines Repetitoriums enthalten ist u. daher dieser Abriß auch als Ergänzung des die allgem. Chemie umfassenden Teiles meines Repetitoriums dienen kann.

Die erfolgten Änderungen des Inhalts u. der Einteilung desselben sind sehr umfassend, da namentlich darnach gestrebt wurde, dem Anfänger die theoretischen u. praktischen Ziele der allgem. Chemie zum klaren Bewußtsein zu bringen.

Was in Lehrbüchern der Physik zu finden ist, wurde, wo nur irgend ratsam, hinweggelassen u. die Atomhypothese überall in den Vordergrund gestellt, nachdem durch die Elektronentheorie die atomistische Anschauung auch auf dem Gebiete der Physik zu großen Erfolgen zu führen scheint.

Bei der Ausarbeitung u. Korrektur unterstützte mich in dankenswerter u. umfassender Weise Herr Dr. Ing. J. CARSTENS, ferner bin ich den Herren Dr. W. ARNOLD u. Dr. G. WERNER für ihre Mithülfe bei der Korrektur zu Dank verpflichtet.

Hannover, im Februar 1906.

155254

Digitized by Google

Inhaltsverzeichnis.

Einleitung.

Seite

Definition der Chemie 1
Einteilung der Chemie 2

I. Stöchiometrie.

Einfache und zusammengesetzte Stoffe 4
Chemische Vorgänge 5
Chemische Grundgesetze 9
1. Gesetz der Unzerstörbarkeit der Masse 9
2. Gesetz der Unzerstörbarkeit der Energie 9
3. Gesetz der konstanten Proportionen 9
4. Gesetz der multiplen Proportionen 11
5. Gesetz der einfachen Volumverhältnisse 12
Aufbau des Stoffes aus Atomen und Molekülen 14
1. Atome 14
2. Moleküle 15
Bestimmung des Molekulargewichtes 18
1. Bestimmung auf physik. Wege 19
2. Bestimmung auf chem. Wege 27
Bestimmung des Atomgewichtes 30
1. Bestimmung aus dem Molekulargewicht 32
2. Bestimmung aus der spezifischen Wärme 34
3. Bestimmung aus dem Isomorphismus 35
Schreibweise für Atome, Moleküle und chem. Vorgänge . 35
1. Chemische Symbole 35
2. Chemische Formeln 36
3. Chemische Gleichungen 37
Aufbau des Moleküls 38
1. Wertigkeit der Atome 38
2. Verkettung der Atome 40
3. Äquivalenz der Atome 44
4. Allotropie und Isomerie 46
5. Stereoisomerie 56
Bestimmung des Aufbaus des Moleküls 66
1. Bestimmung bei anorg. Verbindungen 67
2. Bestimmung bei org. Verbindungen 70
3. Bestimmung der Konfiguration 70

Digitized by Google

Seite
Eigenschaften der Stoffe 82
1. Additive Eigenschaften 84
2. Kolligative Eigenschaften 84
3. Konstitutive Eigenschaften 85
Beziehungen der physikalischen Eigenschaften der Stoffe zum Mol.-Gew. und Aufbau ihres Moleküls . . . 85
1. Feste Stoffe 85
2. Flüssige Stoffe 95
3. Gasförmige Stoffe 103
Beziehungen der chemischen Eigenschaften der Stoffe zum Mol.-Gew. und Aufbau ihres Moleküls 116
Beziehungen der physikalischen und chemischen Eigenschaften der Elemente zu ihrem Atomgewicht . . . 118
Eigenschaften der Lösungen 122
1. Gasförmige Lösungen 124
2. Feste Lösungen 125
3. Flüssige Lösungen 126
4. Verdünnte Lösungen 131

II. Verwandtschaftslehre.

Arten chemischer Vorgänge 150
Verlauf chemischer Vorgänge 151
Ursachen chemischer Vorgänge 152
Umwandlung der Energiearten 154
Mechanochemie oder Beziehungen zwischen chemischer und mechanischer Energie 158
1. Umwandlung von mech. Energie in chem. Energie . 158
2. Umwandlung von chem. Energie in mech. Energie . 175
Thermochemie oder Beziehungen zwischen chemischer Energie und thermischer Energie 176
1. Allgemeines 176
2. Umwandlung von therm. Energie in chem. Energie . 180
3. Umwandlung von chem. Energie in therm. Energie . 183
Elektrochemie oder Beziehungen zwischen chemischer Energie und elektrischer Energie 184
1. Allgemeines 184
2. Umwandlung von elekt. Energie in chem. Energie . 186
3. Umwandlung von chem. Energie in elekt. Energie . 199

Digitized by Google

Seite

Photochemie oder Beziehungen zwischen chemischer Energie und strahlender Energie 209

1. Umwandlung von chem. Energie in strahlende Energie 209

2. Umwandlung von strahlender Energie in chem. Energie 212

Radiochemie oder Beziehungen zwischen chemischer Energie und der vom Radium ausgestrahlten Energie und ähnlichen Energien 214

Register 218

Textabkürzungen.

anorg. = anorganisch
Anw. = Anwendung
Atm. = Atmosphäre
asym. = asymmetrisch
bas. = basisch
best. = bestimmt
betr. = betreffend
bzw. = beziehungsweise
Bild. = Bildung
ccm = Kubikzentimeter
charakt. = charakteristisch
chem. = chemisch
Darst. = Darstellung
d. h. = das heißt
Dest. = Destillation
Dissoz. = Dissoziation
Eigensch. = Eigenschaften
Einw. = Einwirkung
elekt. = elektrisch
Elekt. = Elektrizität
elektrol. = elektrolytisch
entspr. = entsprechend
Flüss. = Flüssigkeit
g = Gramm
Gew. = Gewicht
gew. = gewöhnlich
Geschw. = Geschwindigkeit
kg = Kilogramm
konz. = konzentriert
Konz. = Konzentration
krist. = kristallisiert
Krist. = Kristalle
leichtl. = leichtlöslich
Lös. = Lösung
mech. = mechanisch
mm = Millimeter
Modif. = Modifikation
Mol. = Molekül
nasz. = naszierend
neg. = negativ
opt. = optisch
org. = organisch
physik. = physikalisch
polar. = polarisierend, polarisiert
pos. = positiv
proz. = prozentig
S. = Seite
s. = siehe
sog. = sogenannt
spez. = spezifisch
schwerl. = schwerlöslich
sym. = symmetrisch
T. = Teil, Teile, Teilen = Gewichtsteile
Temp. = Temperatur
u. = und
unges. = ungesättigt
Verb. = Verbindung
verd. = verdünnt
versch. = verschieden
z. B. = zum Beispiel

Digitized by Google

Einleitung.

Definition der Chemie.

Die Naturwissenschaften bezwecken die Erforschung der Gegenstände u. Erscheinungen in der Natur.

Man unterscheidet die speziellen Naturwissenschaften, deren jede sich mit einem bestimmten Naturreiche oder einem Teil desselben beschäftigt, u. die allgem. Naturwissenschaften, welche an kein bestimmtes Naturreich gebunden sind u. in Physik u. Chemie eingeteilt werden.

Die frühere Einteilung in beschreibende Naturwissenschaften (= Naturbeschreibung, die Botanik, Zoologie, Mineralogie, Astronomie umfassend), welche sich mit den Gegenständen befassen, und in exakte Naturwissenschaften (= Naturlehre, die Chemie, Physik, Biologie umfassend), welche sich mit den Erscheinungen beschäftigen, ist nicht mehr den Verhältnissen entsprechend, denn einerseits ist die Chemie, da sie auch die äußeren Eigensch. der chem. Stoffe berücksichtigen muß, zugleich eine beschreibende Naturwissenschaft, anderseits aber sind Botanik usw., da sie nicht nur die Gegenstände erforschen, sondern auch die in diesen stattfindenden Erscheinungen, sowohl beschreibende als exakte Naturwissenschaften.

Die Chemie ist die Wissenschaft von den Stoffen, ihren Eigensch. u. ihren Änderungen, sowie von den mit diesen stofflichen Änderungen verbundenen Energieumwandlungen; alle Erscheinungen, bei welchen die Stoffe selbst eine Veränderung erleiden, gehören also in das Gebiet der Chemie.

Z. B. Schwefel u. Eisen, miteinander vermischt, geben ein scheinbar gleichartiges, graues Pulver, in welchem man jedoch durch das Mikroskop die Eisen- von den Schwefelteilchen unterscheiden, ferner durch Abschlämmen mit W. oder mit dem Magneten wieder trennen kann; werden sie aber zusammen erhitzt, so entsteht eine schwarze Masse, in der auch mit dem Mikroskope nichts Ungleichartiges zu sehen u. aus welcher auf mech. Wege weder Eisen noch Schwefel wieder zu erhalten ist u. die weder die Eigensch. des Schwefels noch die des Eisens mehr erkennen läßt.

Im ersten Falle entstand ein mech. Gemenge, das durch mech. Prozesse wieder in seine Bestandteile zerlegbar ist, im zweiten Falle eine chem. Verb., welche nicht mehr durch mech., sondern nur noch durch chem. Prozesse wieder in ihre Bestandteile zerlegbar ist; den Übergang zwischen beiden bilden die physik. Gemenge (die Lösungen, s. diese).

Digitized by Google

Die Physik ist die Wissenschaft von den Zustandsveränderungen der Stoffe; alle Erscheinungen, bei welchen die Stoffe selbst keine Veränderung erleiden, gehören also in das Gebiet der Physik.

Z. B. zieht eine Glas- oder Schwefelstange nach dem Reiben mit einem Tuche leichte Gegenstände, eine Stahlstange mit einem Magneten bestrichen eiserne Gegenstände an, Eis verwandelt sich beim Erwärmen in W. u. dann in Dampf, ohne daß dabei die Glas-, Schwefel-, Stahlstange oder das W. stofflich verändert wurden.

Stoff, Materie, Substanz heißt alles Wägbare, wenn man von seiner äußeren Gestalt absieht.

Vom Begriffe Stoff ist der Begriff Energie untrennbar, es gibt keinen Stoff ohne Energie u. keine Energie ist denkbar ohne Stoff als Träger derselben; alles was wir vom Stoffe, abgesehen von seiner Raumerfüllung, wissen (z. B. Farbe, Geruch, Geschmack), sind nicht Eindrücke, welche wir vom Stoffe selbst erhalten, sondern sind Energieänderungen des Stoffes (Energie s. S. 9).

Körper heißt der Stoff, wenn er eine bestimmte Gestalt hat; z. B. sind Eisen, Glas, Marmor Stoffe, eine Feile, ein Trinkglas, eine Marmorfigur hingegen Körper.

Der Ursprung des Wortes Chemie ist unbekannt; wahrscheinlich stammt es von dem Namen des alten Ägyptens „Chemi" ab, da dort die Anfänge der Chemie zu suchen sind.

Einteilung der Chemie.

Man unterscheidet die reine Chemie, welche nur rein wissenschaftliche Interessen verfolgt u. in die allgemeine u. spezielle Chemie zerfällt, von der angewandten Chemie, welche Sonderinteressen verfolgt, u. je nach diesen medizinische, pharmazeutische, technische, landwirtschaftliche, physiologische Chemie usw. heißt.

Zum Ausbau der reinen u. der angewandten Chemie dient einerseits analytische Chemie oder chem. Analyse, welche die Ermittelung der Zusammensetzung der Stoffe bezweckt, also die zusammenges. Stoffe in einfachere oder in Urstoffe zerlegen lehrt u. in die qual. Analyse, welche nur die Art der Bestandteile ermittelt, sowie in die quant. Analyse, welche die Gewichtsmengen der Bestandteile feststellt, eingeteilt wird, anderseits die synthetische Chemie oder chem. Synthese, welche die zusammenges. Stoffe aus einfacheren oder Urstoffen aufbauen lehrt; die Synthese ermöglicht es, die Ergebnisse der Analyse zu prüfen u. durch den Aufbau komplizierterer, natürlich vorkommender oder künstlich dargestellter Verb. aus einfacheren einen Einblick in die Bildungsweise der ersteren zu bekommen u. dadurch zu Darstellungsmethoden für Naturprodukte zu gelangen.

Digitized by Google

Die allgemeine oder theoretische Chemie (auch physikalische Chemie genannt) erforscht die allgemeinen Gesetze u. die Theorien, welche aus den beim Studium der einzelnen Stoffe gefundenen Tatsachen abgeleitet werden u. zerfällt in die Stöchiometrie u. die Verwandtschaftslehre.

Die Stöchiometrie (chem. Meßkunst, von *στοιχεῖα*, Bestandteile u. *μέτρον*, Maß, auch chem. Statik genannt) beschäftigt sich mit den Stoffen im fertigem Zustande in bezug auf ihre chem. u. physik. Eigensch.; sie betrachtet die Gesetze, nach denen chem. Vorgänge in quantitativer Beziehung erfolgen, deren Anwendung zu chem. Berechnungen u. die aus den Gesetzen abgeleiteten Theorien (Stöchiometrie im engeren Sinne), sowie die allgemeinen Eigenschaften der Stoffe in ihren einzelnen Aggregatzuständen u. die mit diesen Eigenschaften verknüpften Gesetzmäßigkeiten.

Die Verwandtschaftslehre beschäftigt sich mit den Wirkungen der gegenseitigen chem. Verwandtschaft (chem. Anziehungskraft S. 8) der Stoffe; sie betrachtet demnach die Stoffe im Zustande der Umwandlung und Bildung in bezug auf den zeitlichen Verlauf des chem. Vorganges und in bezug auf die nach dem Verlauf eintretenden Gleichgewichtsverhältnisse (Chem. Dynamik oder Kinetik) u. auf die mit dem chem. Vorgange verbundenen Energieänderungen (Chem. Energetik).

Das Hauptziel der Verwandtschaftslehre ist die bei chem. Vorgängen wirkenden Ursachen auf physik. wohl erforschte Ursachen zurückzuführen, so daß man in der Lage ist, den Verlauf von chem. Vorgängen mit physik. Meßmethoden zu verfolgen.

Die spezielle oder systematische Chemie betrachtet alles, was von den einzelnen Stoffen erforscht wurde u. ordnet diese systematisch; sie zerfällt in die anorganische u. die organische Chemie.

Die anorganische Chemie betrachtet die Elemente u. die von ihnen gebildeten Verb., mit Ausnahme der Verb. des Elements Kohlenstoff.

Die organische Chemie betrachtet die Verb. des Elements Kohlenstoff; dieselben sind in so großer Anzahl bekannt u. besitzen so vielfache Beziehungen zueinander, daß sie deshalb gesondert abgehandelt werden; nur die Verb. des Kohlenstoffs mit den Elementen Sauerstoff u. Schwefel u. den metallischen Elementen werden wegen ihres von den

Digitized by Google

anderen Verb. des Kohlenstoffs abweichenden Verhaltens bereits in der anorg. Chemie besprochen.

Die organische Chemie betrachtete früher nur die verbrennbaren Verb. des pflanzlichen u. tierischen Organismus, von denen man glaubte, allein der Lebensprozeß könne sie erzeugen; nachdem aber Wöhler 1828 den Harnstoff, ein Lebensprodukt, aufbauen lehrte, kam man zur Einsicht, daß für die Produkte der belebten und unbelebten Natur gleiche Gesetze gelten, u. daß die Annahme einer besonderen Lebenskraft keine Berechtigung habe. Seitdem ist eine große Anzahl org. Produkte der Pflanzen u. Tiere künstlich dargestellt worden, u. ebenso eine große Anzahl von diesen nahestehenden Verb., so daß eine Trennung in org. u. anorg. Chemie nach den älteren Ansichten unmöglich wurde.

Viele feste organische Stoffe, z. B. Holz, Muskeln, Blätter usw. sind organisiert, d. h. sie haben eine eigentümliche Struktur, welche in ihrer einfachsten Form als Zelle auftritt, das Ergebnis des Lebensprozesses ist, u. künstlich nicht erzielt werden kann, während ihre chem. Bestandteile, ebenso wie alle anderen organischen Stoffe, gleichfalls mit der Zeit künstlich darstellbar sein werden.

I. Stöchiometrie.

Einfache und zusammengesetzte Stoffe.

Alle existierenden Stoffe lassen sich einteilen in zusammengestzte u. einfache Stoffe.

Zusammenges. Stoffe oder Verbindungen heißen solche Stoffe, welche sich durch chem. Vorgänge in zwei oder mehrere unter sich u. von den ursprünglichen Stoffen versch. Stoffe, die Elemente oder Urstoffe, zerlegen lassen.

Einf. Stoffe oder Elemente oder Urstoffe heißen solche Stoffe, deren weitere chem. Zerlegung bis jetzt nicht gelungen ist; durch die chem. Vereinigung zweier oder mehrerer ungleichartiger Elemente entstehen die Verb.; bei dieser Vereinigung verschwinden die Eigensch. der Elemente ganz oder teilweise, indem die zusammenges. Stoffe neue Eigensch. zeigen, wobei aber die Materie der einf. Stoffe selbst unverändert bleibt, was sich dadurch zeigt, daß sich die Elemente aus den Verb. wieder auf chem. Wege abscheiden lassen und gewisse Zahlenwerte der Verb. als die Summe der Zahlenwerte der sie bildenden einzelnen Elemente erscheinen.

Es ist nicht ausgeschlossen, daß manche der jetzt für Elemente gehaltenen Stoffe mit den Fortschritten der Chemie auch weiter in einfachere Stoffe zerlegbar sind u. daß gewisse Elemente in andere verwandelt werden können.

Digitized by Google

Trotz der enormen Anzahl der auf der Erde vorhandenen Verb. ist die Zahl der sie aufbauenden Elemente nicht groß u. die für die Lebewesen unentbehrlichen Verb. werden nur etwa aus der Hälfte der bekannten Elemente gebildet.

Viele Elemente verbinden sich nur mit bestimmten, nicht mit allen anderen Elementen, bzw. die betr. Verb. sind wegen ihrer Unbeständigkeit noch nicht dargestellt worden.

Man kennt bis jetzt 78 Elemente (Tabelle S. 36), außerdem sollen noch 8—10 Stoffe Elemente sein, welche aber eher Gemenge unbekannter Elemente sind, deren Trennung durch verbesserte chem. Hilfsmittel noch gelingen wird.

Nur etwa ein Drittel der Elemente kommt in der Natur außer in gebundenem auch in freiem Zustande vor.

Einige Elemente sind allgemein verbreitet; Sauerstoff z. B. ist in der Luft, im Wasser und in der festen Erdkruste enthalten, während andere Elemente, wie Germanium, Gallium, nur an einigen Orten u. in sehr geringer Menge andere, wie Radium, Helium an vielen Orten, aber nur stets in Spuren vorkommen. Die Elemente sind auf der Erde sehr unregelmäßig verteilt; in der Luft sind bis jetzt 7, im Meerwasser etwa 30 gefunden worden, während alle in der Erdkruste mehr oder minder zerstreut vorkommen, jedoch besteht die Hauptmasse der Erdrinde (das kristallinische Gestein) durchschnittlich nur aus folgenden 8 Elementen in 100 T., während alle anderen Elemente nur nach Zehntel- oder Hundertstelproz. vorkommen.

Sauerstoff	47,3	Aluminium	8,2	Calcium	3,7	Natrium	2,8
Silicium	27,9	Eisen	4,8	Magnesium	2,8	Kalium	2,5.

Wie die Spektralanalyse (s. diese) zeigt, bilden die Elemente, aus denen unsere Erde besteht, auch die übrigen Weltkörper.

Ohne Zweifel existieren aber neben den sicher bekannten Elementen noch andere, bis jetzt vollkommen ungekannte.

Nach geologischen Hypothesen besteht der Erdkern aus feurigflüssigen Substanzen, von denen bei vulkanischen Ausbrüchen kleine Mengen an die Erdoberfläche gelangen; da der Radius der Erdkugel 860 Meilen, die feste Erdrinde aber nur etwa 5 Meilen mißt, so können sich im Erdinnern noch Elemente befinden, welche wegen ihres hohen spez. Gew. noch nicht an die Erdoberfläche gelangten; wahrscheinlich wird dies dadurch, daß das spez. Gew. der Erdkugel 5,6, das der Erdrinde nur 2,5 ist.

Ferner läßt das periodische System der Elemente (s. dieses) die Existenz von etwa 18 unentdeckten Elementen voraussehen.

Chemische Vorgänge.

Die Vorgänge der Stoffveränderung heißen chem. Vorgänge oder chem. Prozesse oder chem. Umsetzungen oder chem. Reaktionen in weiterem Sinne.

Chem. Reaktionen im engeren Sinne heißen solche

Digitized by Google

chem. Vorgänge, welche zur Erkenn. bestimmter Stoffe dienen u. die zur Erkenn. dienenden Stoffe heißen Reagenzien.

Sowohl Elemente wie Verb. können sich an chem. Vorgängen beteiligen, jedoch in sehr verschiedenem Grade; einige Elemente (die 5 Elemente der Argongruppe) bilden keine Verb., andere zeigen das größte Vereinigungsbestreben. Während manche Verb. äußerst widerstandsfähig gegen eine Änderung ihrer Zusammensetzung sind, sind andere Verb. nur unter ganz besonderen Umständen beständig, u. zwischen diesen Grenzen existieren alle möglichen Stufen der Umsetzungsfähigkeit u. Beständigkeit.

Chem. Vorgänge, bei welchen kompliziertere Stoffe entstehen, heißen aufbauende oder synthetische Prozesse, bei welchen einfachere Stoffe entstehen, als das Ausgangsmaterial darstellte, heißen zerlegende oder analytische Prozesse (S. 2).

Ein chem. Vorgang findet nur statt, wenn die aufeinander einwirkenden Stoffe in innige Berührung gebracht werden; daher wirken gasförmige oder flüssige oder gelöste Stoffe leichter aufeinander ein, wie feste Stoffe; letztere wirken bei einfachen mech. Vermischen überhaupt nur selten aufeinander ein u. dann gepulvert oder amorph (s. Feste Stoffe) leichter, wie zusammenhängend oder kristallisiert.

In den meisten Fällen erfolgt aber selbst bei innigster Berührung der Stoffe kein wahrnehmbarer chem. Vorgang, sondern derselbe muß durch Zufuhr von Energie (S. 9) in der Form von Wärme, Elektrizität, Licht, mech. Arbeit (Stoß, Druck) erst angeregt werden.

Die Erwärmung bis zu einem gewissen Grade steigert meistens die Verbindungsfähigkeit der Stoffe, anderseits bewirkt das Erwärmen über eine gewisse Grenze das Zerfallen vieler zusammenges. Stoffe, z. B. erhitzt man Quecksilber an der Luft, so entzieht es dieser Sauerstoff u. verwandelt sich in rotes Quecksilberoxyd; erhitzt man letzteres zum Glühen, so zerfällt es wieder in Quecksilber und Sauerstoff.

Licht kann verbindend u. oft auch zersetzend wirken.

Der elektr. Funke bewirkt durch Temperaturerhöhung Vereinigung oder Zersetzung, der elektr. Strom bewirkt räumliche Trennung der schon durch andere Kräfte in Freiheit gesetzten Bestandteile gewisser gelöster oder geschmolzener Verb.

Mech. Erschütterung kann Zersetzung bewirken, indem sie den Aufbau mancher Verb. zum Einsturz bringt u. zwar meistens unter Explosion, aber auch Vereinigung vieler Stoffe; in manchen

Digitized by Google

Fällen ist jedoch die in Wärme verwandelte mech. Erschütterung die Ursache des chem. Vorganges oder die durch Stoßen u. Drücken vermehrte Innigkeit der Berührung.

Über die Abhängigkeit der Reaktionsfähigkeit gewisser Verb. von ihrer mehr oder minder vollkommenen Spaltbarkeit in elekt. geladene kleinste Teilchen (Ionen) s. Theorie der Ionen.

Ist der chem. Vorgang angeregt, so geht er meistens von selbst weiter, wobei stets eine Änderung des Wärmezustandes (in der Form von Wärmeentwicklung, seltener von Wärmeabsorption), sowie eine Änderung des Volums (also mech. Arbeit, die bei flüssigen u. festen Stoffen allerdings kaum meßbar ist) stattfindet; auch Elektrizitäts- oder Lichtentwicklung kann auftreten, oder es treten mehrere dieser Energiearten, die aus der chem. Energie hervorgehen, gleichzeitig auf.

In manchen Fällen muß der chem. Vorgang durch andauernde Zufuhr von Energie (Wärme usw.) unterstützt werden. Verb., welche durch andauernde Zufuhr von Wärme usw. entstehen, enthalten mehr Energie als die sie bildenden Stoffe u. sind daher meistens wenig beständig, während solche Verb., welche unter Abgabe von Wärme usw. entstehen, sehr beständig sind u. erst zerlegt werden können, wenn man ihnen die bei ihrer Entstehung entwichene Energie wieder zuführt.

Chem. Vorgänge sind also stets von physik. Vorgängen, d. h. von Abgabe oder Aufnahme von Energie in der Form von Wärme, Elektrizität, Licht, mech. Arbeit begleitet, deren Quantität in einem best. Verhältnis zur Natur der aufeinander wirkenden Stoffe steht, so daß man in der Lage ist, den Verlauf chem. Vorgänge mit physik. Meßmethoden zu verfolgen (S. 3).

Bei sehr niederen Temp. finden die meisten chem. Vorgänge nicht mehr statt; viele Stoffe, welche bei gew. Temp. heftig aufeinander einwirken, sind schon bei -80^0 wirkungslos gegeneinander u. unter -135^0 scheinen überhaupt keine chem. Vorgänge mehr zu erfolgen.

Es ist jedoch anzunehmen, daß alle chem. Vorgänge schon bei den gew. Temp. stattfinden, ohne dabei einer äußeren Anregung oder Unterstützung zu bedürfen; allein die Vorgänge verlaufen hierbei so langsam, daß sie sich der Wahrnehmung in absehbarer Zeit entziehen; es wird also die Zufuhr von Energie nur eine Beschleunigung der Geschwindigkeit des Vorgangs (der Reaktionsgeschwindigkeit) bewirken.

Chem. Vorgänge sind nicht nur abhängig von der Natur

Digitized by Google

der beteiligten Stoffe und von etwaigen Energieänderungen, sondern auch von der Konzentration der zuerst vorhandenen u. der sich bildenden Stoffe, also von den Verhältnissen aller vorhandenen Stoffmengen zu den von ihnen eingenommenen Räumen.

Chem. Vorgänge verlaufen daher nicht vollständig, sondern nur bis zu einem Gleichgewichtszustande zwischen den zuerst vorhandenen u. den entstandenen Stoffen; durch Abscheidung unlöslicher oder flüchtiger Stoffe oder durch großen Überschuß eines der zuerst vorhandenen Stoffe kann der Vorgang scheinbar vollkommen verlaufen, indem ein Gleichgewichtszustand eintritt, bei dem die Menge eines oder mehrerer entstandener Stoffe so gering ist, daß sie sich dem direkten Nachweis entzieht.

Gewisse Stoffe können schon, wenn sie nur in geringer Menge vorhanden sind, die Beschleunigung oder Verzögerung eines chem. Prozesses bewirken, ohne daß sie selbst dabei wahrnehmbar verändert werden; solche Stoffe heißen Katalysatoren oder Kontaktsubstanzen und ihre Wirkung Katalyse oder Kontaktwirkung.

Z. B. verbrennen Phosphor oder Kohle beim Erhitzen in ganz trockenem Sauerstoff nicht, viele Metalle vereinigen sich beim Liegen in demselben nicht mit ihm, beides findet aber statt, sobald nur Spuren von Wasser zugegen sind. Rohrzucker wird von verd. Säuren in zwei andere Zuckerarten gespalten, ohne daß die Säuren dabei verändert werden.

Im Entstehungszustande, in statu nascendi, d. h. im Augenblicke des Freiwerdens aus ihren Verb. zeigen viele Elemente eine gesteigerte chem. Wirkung.

Z. B. bleicht freier Sauerstoff Pflanzenfarben nicht, während dies geschieht, wenn man aus Wasser durch Chlor freiwerdenden Sauerstoff sofort anwendet.

Die Ursache der chem. Vereinigung aufeinander einwirkender Stoffe ist eine chem. Affinität oder chem. Verwandtschaft genannte Kraft, worunter man eine zwischen den einzelnen Elementen wirkende Anziehungskraft versteht, welche die Elemente veranlaßt sich zu vereinigen u. sie dann in den entstehenden Verb. zusammenhält; die Affinität ist zwischen versch. Elementen versch. groß u. kann sogar bei einem u. demselben Element unter versch. Umständen sich versch. groß äußern.

Die Bezeichnung chem. Affinität oder Verwandtschaft stammt von längst veralteten Anschauungen her u. ist verwirrend, da nicht die einander verwandten (ähnlichen), sondern die am meisten verschiedenen Elemente sich am leichtesten verbinden.

Digitized by Google

Von anderen anziehenden Kräften, z. B. von der Schwerkraft, dem Magnetismus, unterscheidet sich die Affinitätskraft dadurch, daß sie nur auf sehr geringe Entfernung wirkt, weshalb Stoffe, welche sich chem. verbinden sollen, in innige Berührung zu bringen sind.

Wie die chem. Affinität wirkt und unter welchen Bedingungen durch sie die Reaktionen zustande kommen, darüber ist bis jetzt wenig bekannt; jedoch ist es gelungen, die Wirkungsweise der Affinität nach versch. Richtungen zu erforschen u. die Zusammenfassung dieser Ergebnisse bildet das Gebiet der Verwandtschaftslehre, in welchem auch die Beziehungen der Affinität zur chem. Energie besprochen werden.

Chemische Grundgesetze.

1. Gesetz der Unzerstörbarkeit der Masse.

„Bei allen chem. Änderungen der Stoffe bleibt die Summe ihrer Massen — gemessen durch ihre Gewichte — konstant.“ Es findet also bei chem. Vorgängen niemals ein Stoffverlust statt u. das Gesamtgewicht der bei einer Verb. oder Zersetzung erhaltenen Stoffe muß stets gleich sein der Summe der Gew. aller an den Vorgängen sich beteiligenden Stoffe.

Der oberflächlichen Beobachtung scheint dieses Gesetz zu widersprechen, denn wenn man z. B. eine Kerze verbrennt, so scheint Stoff zu verschwinden. Bei näherer Untersuchung zeigt sich aber, daß bei der Verbrennung der Kerze sich gasförmige, nicht direckt wahrnehmbare Produkte (Kohlendioxyd u. Wasserdampf) bilden, u. daß die Gew. dieser Produkte genau dem Gew. der verbrannten Kerze + dem Gew. des bei der Verbrennung verbrauchten Sauerstoffs der Luft entsprechen.

2. Gesetz der Unzerstörbarkeit der Energie.

„Bei allen Veränderungen (sowohl des Stoffes selbst als auch des Zustandes desselben) kann die vorhandene Energie zwar andere Formen annehmen, ihre Summe aber bleibt der absoluten Größe nach dabei unverändert.“ (Erster Hauptsatz der mech. Wärmetheorie oder Thermodynamik.)

Die Fähigkeit eines Stoffes oder Körpers Arbeit zu leisten heißt Energie; die Energie wird daher durch die Größe der von ihr geleisteten Arbeit gemessen. Mech. Arbeit kann in Wärme, Elektrizität, Licht, chem. Arbeit übergeführt werden u. diese wieder ineinander oder in mech. Arbeit; das Unzerstörbare, welches diesen Umwandlungen unterliegen kann, ist die Energie.

3. Gesetz der konstanten Proportionen.

„Die Elemente vereinigen sich miteinander zu Verb. nicht in beliebigen, sondern nur in ganz bestimmten, unabänderlichen Gewichtsverhältnissen.“

Digitized by Google

Es enthält demnach jede bestimmte Verb. die sie aufbauenden Elemente stets in ganz bestimmten, unveränderlichen Gewichtsmengen.

Die Konstanz der Gewichtsverhältnisse unterscheidet die chem. Verb. scharf von den mech. und physik. Gemengen (S. 1).

Für alle Verb. sind die konstanten Verbindungsverhältnisse der sie aufbauenden Elemente erforscht; man hatte ursprünglich die bei der Analyse oder Synthese der Verb. gefundenen Gewichtsmengen der Elemente für 100 T. der Verb. berechnet, bald aber gesucht, den Verbindungsverhältnissen der Elemente einen klareren Ausdruck zu geben, indem man berechnete, welche Menge von jedem einzelnen Element sich mit ein u. derselben Menge eines bestimmten als Einheit dienenden Elements verbindet.

Früher diente als Ausgangspunkt das Element Wasserstoff als Einheit, aus den S. 32 erörterten Gründen gebraucht man jetzt das Element Sauerstoff. Nachstehend ist jedoch, um einen Vergleich mit den früher gebräuchlichen Verbindungsgewichten, u. den jetzt gebräuchlichen Atomgewichten zu ermöglichen, nicht berechnet, wieviel sich von anderen Elementen mit 1 T. Sauerstoff, sondern mit 8 T. Sauerstoff verbindet.

Z. B. bestehen 100 T. Wasser stets aus 88,888 T. Sauerstoff und 11,112 T. Wasserstoff, folglich verbinden sich mit 8 T. Sauerstoff 1,01 T. Wasserstoff, denn $88{,}888 : 11{,}112 = 8 : x (x = 1{,}01)$.

100 T. Kohlendioxyd bestehen stets aus 72,727 T. Sauerstoff u. 27,273 T. Kohlenstoff, folglich verbinden sich 8 T. Sauerstoff mit 3 T. Kohlenstoff, denn $72{,}727 : 27{,}273 = 8 : x (x = 3{,}0)$.

100 T. Chloroxyd bestehen stets aus 18,433 T. Sauerstoff u. 81,567 T. Chlor, folglich verbinden sich 8 T. Sauerstoff mit 75,4 T. Chlor, denn $18{,}433 : 81{,}567 = 8 : x (x = 35{,}40)$.

Durch solche Umrechnungen findet man z. B., daß sich mit 8 T. Sauerstoff verbinden:

1,01 T.	Wasserstoff	zu	9,01 T.	Wasser
35,40 „	Chlor	„	43,40 „	Chloroxyd
3,00 „	Kohlenstoff	„	11,00 „	Kohlendioxyd
4,68 „	Stickstoff	„	12,68 „	Stickstofftrioxyd
27,50 „	Mangan	„	35,50 „	Manganmonoxyd
31,80 „	Kupfer	„	39,80 „	Kupferoxyd
100,00 „	Quecksilber	„	108 „	Quecksilberoxyd
28,00 „	Eisen	„	36 „	Eisenmonoxyd.

Kennt man die Gewichtsverhältnisse, in denen sich ein Element mit den anderen Elementen vereinigt, so kennt man auch die Gewichtsverhältnisse, in denen die anderen Elemente sich untereinander vereinigen.

Digitized by Google

Folglich werden sich	z. B.	1,01 T.	Wasserstoff	verbinden mit
35,40 T.	Chlor	zu	36,41 „	Chlorwasserstoff
3,00 „	Kohlenstoff	„	4,01 „	Sumpfgas
4,68 „	Stickstoff	„	5,69 „	Ammoniak,
oder es werden sich	z. B.	35,4 „	Chlor	verbinden mit
3,00 T.	Kohlenstoff	zu	38,40 „	Kohlenstofftetrachlorid
4,68 „	Stickstoff	„	40,08 „	Chlorstickstoff
27,50 „	Mangan	„	62,90 „	Manganmonochlorid
31,80 „	Kupfer	„	67,20 „	Kupferdichlorid
100,00 „	Quecksilber	„	135,40 „	Quecksilberdichlorid
28,00 „	Eisen	„	63,40 „	Eisendichlorid.

Die Gewichtsverhältnisse, in denen sich die Elemente verbinden, heißen Verbindungsgewichte u. sind dieselben, in welchen sich die Elemente bei chem. Vorgängen austauschen oder verdrängen, also gleichen chem. Wert zeigen, weshalb sie auch Äquivalentgewichte heißen.

Z. B. scheidet aus einer Lös. von Quecksilberdichlorid ein hineingestellter Kupferstab alles Quecksilber ab und es entsteht gelöstes Kupferdichlorid, wobei für je 100 T. Quecksilber 31,8 T. Kupfer in Lös. gehen.

Aus einer Lös. von Kupferdichlorid scheidet ein hineingestellter Eisenstab alles Kupfer ab u. es entsteht gelöstes Eisendichlorid, wobei für je 31,8 T. Kupfer 28 T. Eisen in Lös. gehen.

Bei der Einwirkung des elekt. Stromes auf die Lös. solcher Verb., welche den Strom leiten, werden aus denselben einfachere Bestandteile oder die sie aufbauenden Elemente abgeschieden; die in der gleichen Zeit abgeschiedenen Elemente stehen ebenfalls zueinander in dem Verhältnis ihrer Äquivalentgewichte (s. FARADAYS Gesetz).

Z. B. werden gleichzeitig an den beiden Polen der elekt. Stromleitung abgeschieden:

aus Wasser	8,0 T.	Sauerstoff	u.	1,01 T.	Wasserstoff
„ Chlorwasserstoff	35,4 „	Chlor	„	1,01 „	Wasserstoff
„ Manganchlorid	27,5 „	Mangan	„	35,4 „	Chlor
„ Ammoniak	4,68 „	Stickstoff	„	1,01 „	Wasserstoff.

Die Ursache der konstanten Verbindungsverhältnisse der Elemente wird erst durch die Atomtheorie verständlich gemacht.

4. Gesetz der multiplen Proportionen.

„Viele Elemente können sich miteinander in mehr als einem Gewichtsverhältnisse vereinigen, also mehrere Verb. bilden, was dem Gesetz der konstanten Proportionen zu widersprechen scheint; betrachtet man aber die versch. Gewichtsverhältnisse näher, so findet man, daß sie stets ein ganzes Vielfaches der niedrigsten in Verb. tretenden Gewichtsmenge der betreffenden Elemente sind.“

Digitized by Google

Z. B. Stickstoff bildet mit Sauerstoff fünf Verbindungen:

4,68(1 × 4,68)T.Stickstoff + 8(1 × 8)T.Sauerstoff = Stickstofftrioxyd
14,04(3 × 4,68) „ „ + 8(1 × 8) „ „ = Stickstoffoxydul
14,04(3 × 4,68) „ „ + 16(2 × 8) „ „ = Stickstoffoxyd
14,04(3 × 4,68) „ „ + 32(4 × 8) „ „ = Stickstoffdioxyd
14,04(3 × 4,68) „ „ + 40(5 × 8) „ „ = Stickstoffpentoxxd.

Mangan bildet mit Sauerstoff ebenfalls fünf Verbindungen:

27,5(1 × 27,5)T. Mangan + 8(1 × 8)T.Sauerstoff = Manganmonoxyd
27,5(1 × 27,5) „ „ + 16(2 × 8) „ „ = Mangandioxyd
55,0(2 × 27,5) „ „ + 24(3 × 8) „ „ = Mangansesquioxyd
82,5(3 × 27,5) „ „ + 32(4 × 8) „ „ = Mangantetroxyd
55,0(2 × 27,5) „ „ + 56(7 × 8) „ „ = Manganheptoxyd.

Schwefel bildet mit Sauerstoff vier Verbindungen:

16(1 × 16) T.Schwefel + 16(2 × 8)T.Sauerstoff = Schwefeldioxyd
16(1 × 16) „ „ + 24(3 × 8) „ „ = Schwefeltrioxyd
32(2 × 16) „ „ + 24(3 × 8) „ „ = Schwefelsesquiox.
32(2 × 16) „ „ + 56(7 × 8) „ „ = Schwefelheptoxyd.

Da sich Elemente nur in bestimmten Gewichtsverhältnissen verbinden oder vertreten, so muß dies selbstverständlich auch bei den Gewichtsverhältnissen von aufeinander einwirkenden Verb. der Fall sein.

Z. B. 36,41 T. Chlorwasserstoff + 17,07 (3 × 5,69) T. Ammoniak = 53,48 T. Ammoniumchlorid.
5,69 T. Ammoniak + 35,4 T. Chlor = 40,09 T. Chlorstickstoff + 1,01 T. Wasserstoff.
9,01 T. Wasser + 22 (2 × 11) T. Kohlendioxyd = 31,01 T. Kohlensäure.

Die Gesetze von den quantitativen Verhältnissen bei chem. Vorgängen heißen stöchiometrische Gesetze u. bilden die Grundlagen aller chem. Berechnungen.

Entspricht bei einem chem. Vorgang das Gewichtsverhältnis der aufeinander wirkenden Elemente nicht dem Gesetze der konstanten oder multiplen Proportionen, so bleibt der Überschuß der betr. Elemente ungebunden zurück.

Z. B. erhitzt man 100 T. Mangan mit 100 T. Schwefel, so werden von je 27,5 T. Mangan 16 T. Schwefel gebunden, folglich von 10 T. Mangan 58,5 T. Schwefel u. 41,5 T. (100—58,5) Schwefel bleiben ungebunden, denn 27,5 Mangan : 16 Schwefel = 100 Mangan : x Schwefel (x = 58,5).

5. Gesetz der einfachen Volumverhältnisse.

„Die chem. Vereinigung aller gasförmigen, bzw. in Gasform übergeführten Stoffe erfolgt nach ganzzahligen Verhältnissen ihrer Volume u. jede entstandene Verb. nimmt in Gasform gemessen ein Volumen ein, das entweder gleich der Summe der Volume der sich vereinigenden Stoffe ist

Digitized by Google

oder in einem ganzzahligen Verhältnisse verkleinert ist (GAY-LUSSACsches Volumgesetz oder Gesetz der einfachen Volumverhältnisse)."

Hierbei ist Voraussetzung, daß die entstandenen Verb. sich zum Zwecke der Messung unzersetzt in Gasform überführen lassen u. daß die Messungen wie bei allen Gasen bei gleicher Temp. u. gleichem Druck (s. Gase) erfolgen.

1 Vol. (1 × 1,01 T.) Wasserstoffgas + 1 Vol. (1 × 35,4 T.) Chlorgas geben 2 Vol. (36,41 T.) Chlorwasserstoffgas.
2 Vol. (2 × 1,01 T.) Wasserstoffgas + 1 Vol. (2 × 8 T.) Sauerstoffgas geben 2 Vol. (18,02 T.) Wassergas.
3 Vol. (3 × 1,01 T.) Wasserstoffgas + 1 Vol. (3 × 4,68 T.) Stickstoffgas geben 2 Vol. (17,07 T.) Ammoniakgas.
1 Vol. (2 × 8 T.) Sauerstoffgas + 1 Vol. (3 × 4,68 T.) Stickstoffgas geben 2 Vol. (30,04 T.) Stickstoffoxyd.
2 Vol. (4 × 8 T.) Sauerstoffgas + 1 Vol. (3 × 4,68 T.) Stickstoffgas geben 2 Vol. (46,04 T.) Stickstoffdioxydgas.
3 Vol. (6 × 8 T.) Sauerstoffgas + 2 Vol. (6 + 4,68 T.) Stickstoffgas geben 2 Vol. (76,08 T.) Stickstofftrioxydgas.
1 Vol. (1 × 100,15 T.) Quecksilbergas + 1 Vol. (1 × 35,4 T.) Chlorgas geben 1 Vol. (135,55 T.) Quecksilberdichloridgas.
2 Vol. (30,04 T.) Stickstoffoxyd + 1 Vol. (1 × 35,4 T.) Chlorgas geben 2 Vol. (65,44 T.) Nitrosylchloridgas.
1 Vol. (32 T.) Schwefeldioxydgas + 1 Vol. (1 × 35,4 T.) Chlorgas geben 1 Vol. (67,4 T.) Sulfurylchloridgas.
1 Vol. (17,07 T.) Ammoniakgas + 1 Vol. (36,4 T.) Chlorwasserstoffgas geben 1 Vol. (43,57 T.) Ammoniumchloridgas.

Aus vorstehend angeführten Beispielen ergibt sich:

Da sich Gase, wie alle Stoffe, auch nur nach bestimmten Gewichtsverhältnissen verbinden können, so stehen die Gewichte der sich verbindenden Gasvolume zueinander in demselben Verhältnisse, wie die Verbindungsgewichte der Elemente, welche die Gasvolume bilden.

Die Gewichte gleicher Volume der in Gasform befindlichen Elemente sind proportional den Verbindungsgewichten oder einfache ganzzahlige Vielfache derselben.

Die Beziehungen der Gasvolume zu den Verbindungsgewichten u. die einfachen Verbindungsverhältnisse der Gase werden erst durch die Molekulartheorie verständlich.

Die vorstehend als Beispiele verwendeten auf Sauerstoff = 8 als Einheit berechneten Verbindungs- oder Äquivalentgewichte wurden früher den chem. Berechnungen zugrunde gelegt, da sich aber nach dem Gesetz der multiplen Proportionen mit 8 T. Sauerstoff verschiedene Mengen der einzelnen Elemente verbinden können, so war man häufig über das für ein Element zu wählende Verbindungsgewicht im Zweifel.

Digitized by Google

Erst mit Hilfe der Atomtheorie gelangte man zu einem nicht wechselnden Verbindungsgewicht für jedes Element, nämlich zu dem Atomgewicht desselben.

Z. B. können sich nach S. 12 nicht nur verbinden 4,68 T. Stickstoff mit 8 T. Sauerstoff zu Stickstofftrioxyd, sondern auch 14,04 (3 × 4,68) T. Stickstoff mit 32 (4 × 8) T. Sauerstoff zu Stickstoffdioxyd, folglich mit 8 T. Sauerstoff auch 3,51 T. Stickstoff, denn 32 : 14,04 : 8 : 3,51.

Ferner können sich nicht nur mit 27,5 T. Mangan 8 T. Sauerstoff zu Manganmonoxyd verbinden, sondern auch 55 (2 × 27,5) T. Mangan mit 24 (3 × 8) T. Sauerstoff zu Mangansesquioxyd, folglich mit 8 T. Sauerstoff 18,3 T. Mangan, denn 24 : 55 = 8 : 18,3.

Ferner können sich 8 T. Schwefel mit 8 T. Sauerstoff zu Schwefeldioxyd verbinden, sowie auch 16 (2 × 8) T. Schwefel mit 24 (3 × 8) T. Sauerstoff zu Schwefeltrioxyd u. 32 (4 × 8) T. Schwefel mit 56 (7 × 8) T. Sauerstoff zu Schwefelheptoxyd, folglich mit 8 T. Sauerstoff nicht nur 8 T. Schwefel, sondern auch (da 24 : 16 = 8 : 5,33 u. 56 : 32 = 8 : 4,57) 5,33 u. 4,57 T. Schwefel.

Aufbau der Stoffe aus Atomen u. Molekülen.

Die Naturwissenschaften erforschen zunächst die einzelnen Naturerscheinungen in möglichster Vollständigkeit, dann suchen sie die diesen Erscheinungen zugrunde liegenden Naturgesetze zu ermitteln u. schließlich auch die Ursachen (Naturkräfte), welche die Erscheinungen u. Gesetze bedingen. Da wir aber das eigentliche Wesen der Dinge mit unseren Sinnen nicht erfassen können, müssen wir darüber gewisse Vermutungen oder Hypothesen aufstellen, aus denen heraus wir imstande sind, die einzelnen Erscheinungen u. die Gesetze, nach denen sie erfolgen, verständlich zu machen.

Ist eine Hypothese auf die Mehrzahl der beobachteten Erscheinungen stets anwendbar, so wird sie zur Theorie.

Die Gesetze der konstanten u. multiplen Proportionen sind Tatsachen, die Annahme der Existenz von Atomen u. Molekülen dagegen ist eine Theorie, welche aber viel Wahrscheinlichkeit hat, denn ohne sie würde eine große Zahl chem. und physik. Vorgänge unverständlich sein.

1. Atome.

Zur Erklärung der Tatsache, daß von jedem Elemente nur eine bestimmte Gewichtsmenge oder ein ganzes Vielfaches dieser Gewichtsmenge an der Bildung einer chem. Verb. sich beteiligt, nimmt man an, daß die Elemente aus sehr kleinen Teilchen bestehen, welche sowohl mech. als auch chem.

Digitized by Google

nicht mehr weiter teilbar sind u. nennt dieselben Atome (*α* privativum u. *τέμνω*, ich schneide).

Die Atome desselben Elementes sind vollständig gleichartig, also auch von gleichem Gewichte u. gleicher Größe, die Atome versch. Elemente aber unterscheiden sich voneinander durch ihr versch. Gew. u. ihre versch. Größe; von den Atomen gibt es so viele versch. Arten, als es versch. Elemente gibt (DALTONS Atomtheorie).

Diese Theorie erklärt z. B., daß, wenn ein Atom Wasserstoff das Gew. 1,01 u. ein Atom Chlor das Gew. 35,4 besitzt, diese beiden Elemente sich nur in diesem Gewichtsverhältnisse vereinigen können, u. daß, wenn ein Atom Sauerstoff das Gew. 8 besitzen würde, bei jeder höheren Verbindungsstufe des Stickstoffs mit dem Sauerstoff die Gewichtsmenge des letzteren sich nur sprungweise um die Zahl 8 oder ein Mehrfaches derselben erhöhen kann; es beruht dies eben auf der Unteilbarkeit der Atome.

Nach den bisherigen Betrachtungen ist nicht zu entscheiden, ob die im vorhergehenden gebrauchten Äquivalent- oder Verbindungsgew. stets auch die Atomgew. ausdrücken; bestände z. B. Wasser aus 1 Atom Wasserstoff u. 1 Atom Sauerstoff, so würde das Atomgew. des Wasserstoffs = 1,01 sein, wenn das als Grundlage dienende Atomgew. des Sauerstoffs = 8 angenommen wird; es kann aber das Wasser auch aus 2 Atomen Wasserstoff u. 1 Atom Sauerstoff aufgebaut sein, in welchem Falle das Atomgew. des Wasserstoffs nur die Hälfte seines Äquivalentgew., also 0,505, betrüge. Ferner können für viele Elemente versch. Verbindungsgew. angenommen werden (S. 13), während jedes Element nur ein Atomgew. haben kann. Es ist also durch die quantitative chem. Analyse allein nicht möglich, die Atomgew. der Elemente festzustellen, sondern es müssen physik. Methoden zur Mithülfe genommen werden.

2. Moleküle.

Denkt man sich eine chem. Verb. durch mech. Kräfte (Schneiden, Stoßen etc.) in nicht weiter teilbare, kleinste Teilchen zerlegt, so werden diese gleichartigen kleinsten Teilchen immer noch aus einer Gruppe von Atomen bestehen, welche nur noch durch chem. Kräfte in ungleichartige kleinste Teilchen (die Atome) weiter zerlegbar ist u. Molekül (auch physik. Atom oder Molekel, von molecula kleine Masse) heißt.

Z. B. ist ein Mol. Chlornatrium ein mech. nicht weiter zerlegbares Chlornatriumteilchen; läßt man aber auf dasselbe chem. Kräfte wirken, so zerfällt es noch weiter in ein Natrium- u. ein Chlorteilchen, d. h. sein Mol. läßt sich noch in 1 Atom Natrium u. 1 Atom Chlor zerlegen.

Digitized by Google

Bei den Elementen könnte man annehmen, daß deren Mol. nur aus je einem Atom bestehen, da man die Mol. der Elemente auch durch chem. Kräfte nicht weiter in ungleichartige kleinere Teilchen, die Atome, zerlegen kann. Die Volumverhältnisse bei der chem. Vereinigung gasförmiger Elemente zeigen aber, daß die Mol. vieler Elemente dabei in zwei oder mehr gleichartige Atome zerfallen (s. S. 20), ferner wird der Aufbau der Mol. vieler Elemente aus mehreren Elementen durch zahlreiche chem. Erscheinungen bestätigt.

Daß zwei sauerstoffreiche Verb. beim Zusammentreffen freien Sauerstoff abspalten können, erklärt sich aus der Möglichkeit, daß die aus beiden Verb. freiwerdenden Sauerstoffatome sich ebenfalls chem. u. zwar zu einem Sauerstoffmol. verbinden können.

Daß viele Stoffe erst durch Zufuhr äußerer Energie zur Verb. angeregt werden müssen, erklärt sich dadurch, daß deren Atome im freien Zustande zu Mol. vereinigt sind u. daher erst durch Energiezufuhr die chem. Affinität (S. 8), welche die Atome im Mol. zusammenhält, gelöst werden muß.

Daß viele Elemente im Entstehungszustande (S. 8) eine stärkere chem. Wirkung zeigen, erklärt sich dadurch, das die gleichartigen Atome hier noch nicht zu Mol. zusammengetreten sind, also weit kräftiger wirken können, da nicht erst die Affinität, die ihre Atome zum Mol. zusammenhält, gelöst werden muß.

Die Allotropie vieler Elemente, d. h. deren Eigenschaft als scheinbar ganz versch. Stoffe auftreten zu können (z. B. Kohlenstoff als Diamant, Graphit u. Kohle), erklärt sich dadurch, daß die Mol. der betr. Modifikationen der Elemente aus einer versch. Anzahl gleichartiger Atome bestehen.

Moloküle sind also die kleinsten, frei existenzfähigen Teilchen eines Elements oder einer Verb., Atome die kleinsten bei chem. Vorgängen in Betracht kommenden Teilchen eines Elements, aus denen sich die Mol. der Elemente u. Verb. aufbauen können.

Durch Zusammenlagerung (Aggregation) der Mol. entstehen die wahrnehmbaren Massen der Stoffe, durch die versch. Aggregation der Mol. wird der Aggregatzustand (die Formart) der Stoffe, d. h. ihr Auftreten im festen, flüssigen oder gasförmigen Zustande bedingt, indem in diesen Zuständen die Mol. durch eine mech. Anziehungskraft, die Kohäsion mehr oder minder fest zusammengehalten werden, während die Kraft, welche die Atome in Mol. zusammenhält, die chem. Affinität (S. 8) ist.

Digitized by Google

Die Änderung des Aggregatzustandes eines Stoffes wird also nicht durch die Änderung des Zustandes der Mol. selbst hervorgebracht, sondern durch die Art der Bewegung der Mol. und die Änderung der Größe des Raumes zwischen ihnen (s. unten); bei Gasen z. B. sind diese Zwischenräume so groß, daß die Mol. selbst verschwindend klein gegen den sie trennenden Raum sind.

Da manche Stoffe schon im gleichen Aggregatzustande bei wechselnder Temp. ihr Mol.-Gew. ändern (s. Dissoziation), so ist nicht ausgeschlossen, daß zuweilen die Änderung des Aggregatzustandes auch mit einer Änderung der Mol.-Größe verknüpft ist; meistens stimmen aber die in den versch. Aggregatzuständen bestimmten Mol.-Gew. eines Stoffes untereinander überein (S. 19).

Man stellt sich nämlich sowohl die Mol. innerhalb der Massen der Stoffe als auch die Atome innerhalb der von ihnen gebildeten Mol. in einer fortwährenden Bewegung begriffen vor; durch Zufuhr äußerer Energie nimmt die Eigenbewegung der Mol. zu, sie stoßen häufiger u. öfter zusammen, infolgedessen sie sich immer weiter voneinander entfernen (Veränderung des Aggregatzustandes); aber auch die Schwingungen der Atome im Mol. nehmen zu u. können schließlich so heftig werden, daß das Mol. in Atome oder in einfacher aufgebaute Mol. zerfällt, also die chem. Affinität ganz oder teilweise aufgehoben wird.

Die Mol. u. die Atome füllen den vom Stoff als Ganzes eingenommenen Raum nicht vollkommen aus, sondern sind durch Zwischenräume getrennt, in denen man das Vorhandensein kleinster Teilchen eines unendlich leichten Stoffes, des Äthers, annimmt, der auch das Weltall erfüllt u. zu dessen Annahme auch die thermischen, optischen u. elektr. Erscheinungen führen. Ein Teil des Äthers umgibt die Atome und Mol. als von ihnen untrennbare, zusammendrückbare Hülle (als gebundener Äther), während ein anderer Teil des Äthers den Raum (das Kovolum) ausfüllt, welchen die Mol. zu ihren Eigenbewegungen nötig haben.

Die aus den spez. Gew. der Stoffe berechenbaren Volume der Atome u. Moleküle, d. h. die relativen Räume, welche die den Atom- u. Molekulargew. entsprechenden Gewichtsmengen einnehmen, bezeichnen also nicht nur die Räume, welche von den Atomen der Stoffe eingenommen werden (das wahre Volum oder Kernvolum), sondern auch die Zwischenräume zwischen den einzelnen Atomen.

Die Theorie der Atome u. Moleküle (die atomistische Molekulartheorie) hat erst das Gesetz der konstanten u. multiplen Proportionen sowie der konstanten

Digitized by Google

Volumverhältnisse verständlich, sowie dem Zweifel über die den chem. Berechnungen zugrunde zu legenden Verbindungsgewichte ein Ende gemacht u. an Stelle der früher gebräuchlichen Ausdrucksweise für chem. Verb., welche nur die gewichtliche Zusammensetzung derselben ersehen ließ, die atomistisch-molekulare Ausdrucksweise gesetzt, aus welcher sich viele Eigensch. der betr. Verb. direkt ableiten lassen (s. chem. Formeln, S. 36) u. die sich dem Gedächtnis leicht einprägt.

Ohne die Molekulartheorie würde heute nicht nur die Mehrzahl der chem., sondern auch der physik. Erscheinungen einer befriedigenden Erklärung entbehren.

Viele Beziehungen zwischen den Elementen u. deren Eigensch. traten erst klar hervor, als man letztere in bezug auf die Atomgewichte der betr. Elemente betrachtete und führen zur Annahme eines Urstoffes, aus dem sich alle anderen Elemente aufbauen.

Viele chem. Vorgänge, ferner der Entstehungszustand, die Allotropie u. Isomerie (s. diese) lassen sich durch Annahme des Aufbaus der Mol. aus Atomen erklären.

Das Wesen der versch. Aggregatzustände (S. 17) u. das gleichartige Verhalten der Gase gegen Druck u. Temp. (S. 19) macht erst die Molekulartheorie verständlich.

Viele Beziehungen zwischen den Verb. u. ihren Eigensch. treten erst klar hervor, wenn man letztere in bezug auf die Molekulargew. der betr. Verb. betrachtet, weshalb man alle zahlenmäßig festlegbaren Eigensch. der Stoffe, um allgemein vergleichbare Werte zu erhalten, auf deren Molekulargew. berechnet.

Die Molekular- u. Atomvolume (S. 24) der Stoffe zeigen ebenfalls wichtige Beziehungen zu den Eigensch. der Verb. u. Elemente.

Nachdem man gelernt hatte, das Molekulargew. u. die Anzahl der im Mol. enthaltenen Atome festzustellen, konnte man auch daran gehen, die Anordnung der Atome in Mol., d. h. den Aufbau (die Konstitution) der Mol. zu erforschen, wodurch einerseits der Weg zur Darst. selbst der kompliziertesten Verb. gegeben wurde, anderseits die Abhängigkeit gewisser chem. u. physik. Eigensch. (z. B. der opt. Aktivität u. Lichtbrechung, des Schmelz- u. Siedepunktes) von der Konstitution erkannt wurde.

Bestimmung des Molekulargewichtes.

Da die unabhängig von jeder Theorie gefundenen Verbindungsgew. relative Zahlengrößen sind, so kann es sich bei der Feststellung der Mol.- u. Atomgew. ebenfalls nur um relative Zahlengrößen handeln, die wie diejenigen der Verbindungsgew. von der bestimmten Gewichtsmenge eines als Ausgangspunkt dienenden Elementes abgeleitet werden müssen.

Die absoluten Gewichte der Atome u. der Mol. sind für die

Digitized by Google

Chemie nur von theoretischer Bedeutung, lassen sich aber aus versch. physik. Erscheinungen ebenfalls annähernd feststellen.

Die Bestimmung des Mol.-Gew. aus der Annahme, daß die Summe der Verbindungsgew. der Elemente, welche eine Verb. bilden, dem Mol.-Gew. derselben entspräche, ist nicht durchführbar, da nicht viele Verbindungsgew. den Atomgew. entsprechen u. daher die Summe der Verbindungsgew. in vielen Fällen nicht dem Mol.-Gew. entsprechen kann, da dieses gleich der Summe der Atomgew. der Elemente sein muß, die es zusammensetzen.

Aber auch die Bestimmung des Mol.-Gew. aus den Atomgew. ist nicht möglich, da nicht nur das Gew. der Atome, sondern auch die Anzahl der im Mol. vorhandenen Atome bekannt sein muß.

Die nach irgend einer Methode gefundenen Mol.-Gew. der Verb. müssen zu der gefundenen, durch die Summe der Verbindungsgew. der vorhandenen Elemente ausgedrückten Zusammensetzung der Verb. in bestimmten unabänderlichen Beziehungen stehen, u. wenn diese Beziehungen Abweichungen zeigen, muß das Mol.-Gew. auf Grundlage der durch die Summe der Verbindungsgew. ausgedrückten Zahlengröße korrigiert werden.

Z. B. ergibt die chem. Analyse, daß 1,01 T. Wasserstoff + 4,68 T. Stickstoff 5,69 T. Ammoniak bilden; das Mol.-Gew. des Ammoniaks ist aber 17,07 = 3 × 5,69; hätte man das Mol.-Gew. des Ammoniaks nur = 16,95 gefunden, so müßte diese Größe auf 17,07 korrigiert werden.

Die gebräuchlichen Bestimmungsmethoden sind wegen ihrer leichteren Ausführbarkeit u. ihrer Eindeutigkeit meistens physik. Art; da sie aber nur annähernd genaue Resultate ergeben, so müssen sie mit Hülfe der Verbindungsgew. (bzw. der aus diesen abgeleiteten Atomgew.), wie oben angegeben, erst korrigiert werden.

Da das Mol.-Gew. einer Verb. gleich der Summe der Gew. der Atome der Elemente sein muß, welche das Mol. bilden, so kann die Korrektur des Mol.-Gew. auch durch das Atomgew. erfolgen.

Die Bestimmung des (relativen) Mol.-Gew. wurde erst durch die Avogadrosche Hypothese sowohl für gasförmige oder vergaste als auch für gelöste Elemente u. Verb. möglich u. sind die auf beiden Wegen erhaltenen Resultate im allgem. übereinstimmend.

Gasförmige Verb. u. Elemente können bei niederen Temp. zuweilen größere Mol. enthalten, die aus mehreren normalen Mol. zusammengesetzt sind (komplexe Mol.) u. in diese bei weiterem Erhitzen zerfallen (s. S. 30); auch in Lös. können sich solche komplexe Mol. bilden, jedoch hängt deren Bildung von der Natur des Lösungsmittels ab; gewisse Verb., die Säuren, Basen u. Salze, geben in wäßriger Lös. ein zu kleines Mol.-Gew. u. ebenso manche Verb. in Gasform, infolge des Zerfalls der Mol. in ungleichartige von kleinerem Mol.-Gew. (s. Dissoziation).

1. Bestimmung auf physikalischem Wege.

Dieselbe läßt sich bei allen gasförmigen oder unzersetzt in Gasform oder in Lösung überführbaren Stoffen auf Grund

Digitized by Google

der aus folgenden Gesetzen abgeleiteten AVOGADROschen Hypothese ausführen.

Das BOYLE-MARIOTTEsche Gesetz zeigt, daß sich die Volume aller Gase umgekehrt verhalten, wie der Druck, unter dem sie stehen, wenn während des Versuchs die Temp. unverändert bleibt.

Anderseits muß folglich der Druck (die Spannkraft, S. 104), den ein Gas beim Zusammenpressen auf die umschließenden Wände bei gleichbleibender Temp. ausübt, in dem Maße wachsen als das Vol. verkleinert wird, oder proportional der Konzentration des Gases. Wird das Vol. auf seine Hälfte zusammengedrückt, hat sich also die Konzentration des Gases verdoppelt, so hat sich auch der Druck verdoppelt.

Das GAY-LUSSAC-DALTONsche Gesetz zeigt, daß sich die Volume aller Gase bei Erwärmung für je 1^0 um einen ganz gleichen T. ausdehnen, wenn der Druck während des Versuchs unverändert bleibt. Der Ausdehnungskoeffizient aller Gase (s. jedoch S. 108) beträgt $^1/_{273}$, d. h. für jeden Grad Temperaturerhöhung dehnt sich das Gas um $^1/_{273}$ (= 0,003665) des Volums aus, welches es bei 0^0 einnimmt.

Anderseits muß folglich der Druck (die Spannkraft), den ein Gas bei gleichbleibendem Vol. bei der Erwärmung um je 1^0 auf die umschließenden Wände ausübt, um je $^1/_{273}$ wachsen.

Beide Gesetze finden ihre Erklärung durch die AVOGADROsche Hypothese. „Gleiche Volume aller Gase enthalten bei gleichem Drucke u. gleicher Temp. gleichviele Mol." Man kann also durch Vergleichung der Gew. gleicher Raumteile versch. Gase die relativen Gew. der Mol. feststellen, wenn man ein bestimmtes Gas als Vergleichseinheit wählt.

Über den scheinbaren Widerspruch gegen die Hypothese infolge des abweichenden Verhaltens mancher Gase s. Dissoziation.

Durch die AVOGADROsche Hypothese läßt sich ferner beweisen, daß die Mol. der nichtmetallischen Elemente, ebenso wie die der Verb., aus mehreren Atomen bestehen können u. zwar folgendermaßen:

Enthält z. B. ein best. Vol. 100 Mol. Wasserstoff (H_2), so enthält ein gleich großes Vol. Chlor ebensoviele Mol. Chlor (Cl_2); durch Vereinigung dieses 1 Vol. Wasserstoff u. 1 Vol. Chlor erhält man 2 Vol. Chlorwasserstoff (HCl), welche folglich 200 Mol. Chlorwasserstoff enthalten müssen. 200 Mol. Chlorwasserstoff enthalten aber 200 Atome Wasser-

Digitized by Google

stoff u. 200 Atome Chlor, daher hat sich bei der Bild. von Chlorwasserstoff jedes Mol. Wasserstoff u. Chlor in 2 T. geteilt, d. h. die Mol. des Wasserstoffs u. Chlors bestehen aus je 2 Atomen. Ebenso liefert 1 Vol. Sauerstoff (O_2) mit 2 Vol. Wasserstoff(H_2) 2 Vol. Wasserdampf (H_2O), ferner 1 Vol. Stickstoff (N_2) mit 3 Vol. Wasserstoff (H_2) 2 Vol. Ammoniakgas (NH_3), so daß also auch hier jedes Mol. Sauerstoff oder Stickstoff sich in 2 Atome geteilt haben muß.

100 H_2	+	100 Cl_2	=	100 HCl | 100 HCl
1 Vol.	+	1 Vol.		2 Vol.
100 H_2 | 100 H_2	+	100 O_2	=	100 H_2O | 100 H_2O
2 Vol.	+	1 Vol.		2 Vol.
100 H_2 | 100 H_2 | 100 H_2	+	100 N_2	=	100 NH_3 | 100 NH_3
3 Vol.	+	1 Vol.	=	2 Vol.

Ebenso zeigt die Avogadrosche Hypothese, daß die Mol. der metallischen Elemente nur aus einem Atom bestehen.

Z. B. 2 Vol. Quecksilberdampf u. 1 Vol. Chlorgas geben 2 Vol. Merkurochloriddampf; 2 Vol. Quecksilberdampf u. 2 Vol. Chlor geben 2 Vol. Merkurichloriddampf; enthielten nun die 2 Vol. Quecksilberdampf 200 Mol., so müssen die entstandenen 2 Vol. Merkuro- oder Merkurichloriddampf ebenfalls 200 Mol. enth.; es hat demnach bei der chem. Vereinigung des Quecksilbers keine Spaltung des Mol. stattfinden können.

100 Hg | 100 Hg	+	100 Cl_2	=	100 HgCl | 100 HgCl
2 Vol.	+	1 Vol.	=	2 Vol.
100 Hg | 100 Hg	+	100 Cl_2 | 100 Cl_2	=	100 $HgCl_2$ | 100 $HgCl_2$
2 Vol.	+	2 Vol.	=	2 Vol.

„Im Gaszustande nehmen alle Metallverb. denselben Raum ein, wie der Dampf der in ihnen enthaltenen Metalle", denn da die Mol. der Metallgase nicht weiter zerlegbar sind, so kann bei der chem. Verb. derselben die Anzahl der Mol. u. folglich auch der Raum, welchen dieselben einnehmen, nicht vermehrt werden.

Die Avogadrosche Theorie erklärt ferner das Gesetz der einfachen Volumverhältnisse (S. 12) folgendermaßen:

Wenn gasförmige Verb. aus anderen ebenfalls gasförmigen Verb. oder Elementen entstehen, so müssen, da gleiche Volume der Gase gleichviele Mol. enthalten, die sich vereinigenden Volume im Verhältnisse der sich vereinigenden Mol. stehen u. da Bruchteile von Mol. frei nicht bestehen, so können sich die Volume der Gase nur in ganzzahligen Verhältnissen verbinden; ferner kann sich das Volum der sich verbindenden Gase nur in demselben Verhältnisse ändern, wie die Anzahl der Mol., also ganzzahlig; z. B. geben, wie oben angeführt, 100 Mol. Wasserstoffgas u.

Digitized by Google

100 Mol. Chlorgas 200 Mol. Chlorwasserstoffgas, es entstehen also aus 200 Mol. wieder 200 Mol., d. h. das Volum bleibt unverändert; 200 Mol. Wasserstoffgas u. 100 Mol. Sauerstoffgas geben 200 Mol. Wassergas, es entstehen also aus 300 Mol. nur 200 neue Mol., d. h. das Volum vermindert sich um ein Drittel; 300 Mol. Wasserstoffgas u. 100 Mol. Stickstoffgas geben 200 Mol. Ammoniakgas, es entstehen also aus 400 Mol. 200 neue Mol., d. h. das Volum vermindert sich auf die Hälfte.

a. Bestimmung vergasbarer Stoffe.

Um deren Mol.-Gew. festzustellen, ist es nur nötig, eine bestimmte Gewichtsmenge eines bestimmten Stoffes als Einheit der Mol.-Gew. anzunehmen u. das dieser Gewichtsmenge entspr. Gasvolum mit der Gewichtsmenge eines gleichgroßen Gasvolums aller anderen gasförmigen oder unzersetzt vergasbaren Stoffe zu vergleichen.

Als Einheit für die Bestimmung des Mol.-Gew. hat man 32 Gewichtsteile = 1 Mol. Sauerstoff gewählt; es muß also das Mol.-Gew. jedes gasförmigen Stoffes dasselbe Volum einnehmen, wie 32 Gewichtsteile = 1 Mol. = 2 Atome Sauerstoff oder das doppelte Volum, wie 1 Atom = $^1/_2$ Mol. Sauerstoff.

Daß ein Mol. Sauerstoff aus 2 Atomen besteht, wurde durch die Avogadrosche Hypothese schon S. 21 bewiesen; nimmt man daher 1 Mol. Sauerstoff = 32 Gewichtsteile an, so muß 1 Atom Sauerstoff = 16 Gewichtsteile sein, u. wenn das Mol.-Gew. des Sauerstoffs = 32 als Grundlage zur Bestimmung der Mol.-Gew. dient, so muß das Atomgew. des Sauerstoffs = 16 als Grundlage zur Bestimmung der Atomgew. dienen.

Daß nicht 1 Gewichtsteil Sauerstoff = 1 Atom u. 2 Gewichtsteile Sauerstoff = 1 Mol. als Ausgangspunkt dienen, kommt daher, daß man früher Wasserstoff als dasjenige Element, welches sich in der geringsten Gewichtsmenge mit anderen Elementen verbindet, als Ausgangspunkt (1 Gewichtsteil = 1 Atom, 2 Gewichtsteile = 1 Mol. = 2 Atome Wasserstoff) angenommen hatte u. sich dann für Sauerstoff das Atomgew. 16 (also das doppelte Gew. des durch die chem. Analyse gefundenen Verbindungsgew.) ergab; durch Beibehaltung dieser Größe hat man eine Änderung der dem Chemiker geläufigen Atomgewichte vermieden.

Über die Gründe der Aufgabe des Wasserstoffs als Einheit s. S. 32.

Das Mol.-Gew. ist also diejenige Zahl, welche angibt, wieviel mal schwerer oder leichter ein Mol. eines Elements oder einer Verb. ist, als ein Mol. = 32 Gewichtst. Sauerstoff; man findet demnach das Mol.-Gew. eines unzersetzt vergasbaren Stoffes, indem man das Volum ermittelt, welches eine ab-

Digitized by Google

gewogene Menge des betr. Stoffes im Gaszustande einnimmt u. dann berechnet, wieviel das Volum des gasförmigen Stoffes wiegt, wenn das Gewicht eines gleichgroßen Volums Sauerstoff = 32 gesetzt wird.

Z. B. wiegt 1 Liter Sauerstoffgas 1,429 g u. 1 Liter Chlorwasserstoffgas 1,63 g; folglich berechnet sich das Mol.-Gew. des letzteren aus $1{,}429 : 1{,}63 = 32 : x$ (= 36,4).

Da sich die Mol.-Gew. der Gase wie die Gewichte gleicher Volume der Gase, also wie deren spez. Gew. (auch Gasdichten oder Dampfdichten genannt) verhalten, so ist es gleichgültig, nach welchem Maße die Gasdichte gemessen wurde, d. h. ob man bei der Berechnung von dem Litergewicht der Gase (also dem spez. Gew. derselben in bezug auf Wasser als Einheit) oder von dem auf Wasserstoff oder Luft als Einheit erhaltenen spez. Gew. der Gase ausgeht.

Z. B. spez. Gew. des Sauerstoffs = 15,88 wenn Wasserstoff = 1
" " " " = 1,10 wenn Luft = 1
" " " Chlorwasserstoffs = 18,09 wenn Wasserstoff = 1
" " " " = 1,257 wenn Luft = 1

Folglich berechnet sich z. B. das Mol.-Gew. des Chlorwasserstoffs aus seiner auf Wasser, Luft oder Wasserstoff bezogenen Dichte auf die gleiche Größe, denn $15{,}88 : 18{,}09 = 32 : x$ (= 36,4) u. $1{,}10 : 1{,}257 = 32 : x$ (= 36,4).

Die Richtigkeit der nach vorstehender Methode gefundenen Mol.-Gew. wird bestätigt:

Durch die chem. Analyse, welche einen Schluß auf das kleinste annehmbare Mol.-Gew. einer Verb. zu ziehen gestattet. Z. B. ist das kleinste Mol.-Gew., welches man für Chlorwasserstoff annehmen kann, 36,41, denn nach der chem. Analyse ist darin enthalten 1,01 T. Wasserstoff, also die kleinste in Verb. tretende, einem Atom Wasserstoff entspr. Gewichtsmenge, ebenso ist das kleinste für Wasser annehmbare Mol.-Gew. 18,02, da darin 16 T. Sauerstoff, also die kleinste in Verb. tretende, einem Atom Sauerstoff entspr. Gewichtsmenge, enthalten sind.

Durch das Gay-Lussacsche Volumgesetz (S. 12), welches zeigt, daß diejenige Verb., welche sich durch die Vereinigung von solchen Raummengen gasförmiger Stoffe bilden, welche in denselben Gewichtsverhältnissen wie deren Atom- oder Mol.-Gew. stehen, in Gasform stets das gleiche Volum erfüllen, wie 2 Vol. = 2 Atome = 32 Gewichtsteile Sauerstoff.

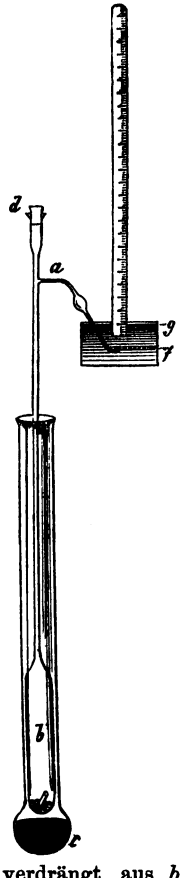
Die scheinbaren, S. 13 angeführten Ausnahmen rühren daher, daß die Beispiele sich auf halbe Molekular- bzw. Atomgewichte beziehen, weshalb bei Verdoppelung der dort erwähnten Volumverhältnisse die Ausnahmen verschwinden.

Die Molekularvolume, d. h. die Volume, welche die in Grammen ausgedrückten Gewichte der Mol. (die Grammol.) aller gasförmigen Stoffe einnehmen, sind also für alle Stoffe nahezu gleichgroß u. betragen im Mittel 22 400 ccm =

Digitized by Google

22,4 Liter auf eine Temp. von 0° u. 760 mm (= 1 Atm. Druck berechnet (S. 26); es kann sich also in 22,4 Litern einer gasförmigen Verb. nie weniger in Grammatomen von einem Element vorfinden, als seinem Atomgewicht entspricht.

Preßt man die 22,4 Liter der Gase so weit zusammen, bis dieselben nur noch das Volum von einem Liter einnehmen, so erhöht sich der Druck der betr. Gase nach dem Boyle-Mariotteschen Gesetz auf $22{,}4 \times 760$ mm, also auf 22,4 Atm.



Man findet das Molekularvolum eines Gases durch Division seines Mol.-Gew. durch sein Litergew.; z. B. 1 Liter Sauerstoffgas wiegt 1,429 g, daher berechnet sich sein Molekularvolum aus $1{,}429 : 1 = 32 : x\ (= 22{,}4)$.

Die Konstante 22,4 ermöglicht eine einfache Umrechnung der Gewichte der Gase in die entspr. Volume u. umgekehrt (s. Gasförmige Stoffe).

Zur Ausführung der Mol.-Gew.-Bestimmung gasförmiger Stoffe dienen folgende Methoden, bei denen die in Betracht kommenden Gasarten stets auf eine Temp. von 0° u. einen Luftdruck von 760 mm berechnet sein müssen (s. Volumverhältnisse der Gase).

1. Das Gewicht eines Gasvolums wird bei gasförmigen Stoffen derart festgestellt, daß ein Glaskolben von genau bekanntem Volum zuerst luftleer u. dann gefüllt mit dem betr. Gase gewogen wird, worauf man das Gew. eines gleichgroßen Sauerstoffvolums durch Berechnung sucht u. wie unten angegeben das Mol.-Gew. berechnet.

2. Zur Feststellung des Gasvolums flüssiger oder fester Stoffe dienen folgende schnell u. mühelos auszuführenden Methoden:

Bestimmung der Gasdichte durch Luftverdrängung nach V. Meyer. Man erhitzt das Gefäß *b*, welches aus Glas oder Porzellan besteht u. nur Luft enthält, in dem Apparate *c* durch die Dämpfe einer darin befindlichen Flüss. (W., Siedepunkt 100°, Anilin, Siedepunkt 183°, Diphenylamin, Siedepunkt 310°) oder in geschmolzenem Blei (bis ca. 1000°), bis die Temp. konstant geworden ist, also durch *a* bei *f* keine Luftblasen mehr aufsteigen; dann wird über *f* die mit W. gefüllte graduierte Röhre gestülpt, das Gefäß *b* bei *d* geöffnet, die abgewogene Substanz hineingeworfen u. *d* schnell wieder verschlossen. Die Substanz verdampft sofort u. verdrängt aus *b* eine ihrem Dampfvolum entsprechende Luftmenge, welche durch *f* in die graduierte Röhre eintritt. Das an der Röhre abgelesene Vol. Luft entspricht einem gleichen

Digitized by Google

Vol. des Gases der betr. Verb., gleichsam als ob es möglich wäre, letztere bei gew. Temperatur in Gasform zu erhalten.

Bestimmung der Gasdichte nach A. W. Hofmann. Bei Stoffen, welche sich bei Temp. oberhalb ihres Siedepunktes zersetzen, bestimmt man das Vol. des Dampfes einer gewogenen Substanzmenge, indem man dieselbe im luftleeren Raume eines geeichten, von außen erhitzten Barometers verdampft; man kann so die Dampfdichte bei Temp. bestimmen, welche 50—100° unter dem gew. Siedepunkt der Substanz liegen, so daß die Substanz nicht zersetzt wird.

Geben z. B. nach diesen Methoden 0,134 g Essigsäure 50 ccm Gas (bei 0° u. 760 mm Druck, S. 24), so berechnet sich das Mol.-Gew. der Essigsäure, nach Feststellung des Gew. eines gleichen Vol. Sauerstoff mit 0,0715 g (aus dessen Litergew. 1,429 berechenbar) auf 60, denn

Gew. von 50 ccm Sauerstoff		Gew. von 50 ccm Essigsäure		Mol.-Gew. d. Sauerstoffs		Mol.-Gew. d. Essigsäure
0,0715	:	0,134	=	32	:	x ($x = 60$).

b. Bestimmung löslicher Stoffe.

Feste oder flüss. Stoffe, welche im Lösungsmittel ohne Veränderung löslich sind, verhalten sich in der so erhaltenen Lös., wenn dieselbe eine gewisse Verdünnung erreicht hat, ebenso, als wenn sie in dem Volum, welches die Lös. einnimmt, als Gase vorhanden wären, indem die für die Gase geltenden Gesetze auch für verd. Lös. zutreffen, sobald an Stelle des Gasdrucks der osmotische Druck betrachtet wird.

Wie die Mol. der Gase infolge ihrer Bewegung auf ihre Umgebung einen Druck ausüben, der sich bei Vergrößerung des Raumes, den die Gase ausfüllen, dadurch äußert, daß die Gase dieses vergrößerte Volum auch sofort ausfüllen, so üben die Mol. gelöster Stoffe infolge ihrer Bewegung gleichfalls einen Druck aus, der bewirkt, daß sie sich bei Vermehrung des Lösungsmittels ebenfalls gleichmäßig (aber viel langsamer) in dem vergrößerten Volum verteilen; dieser Druck gelöster Stoffe, welcher dem Gasdruck entspricht, heißt osmotischer Druck (s. diesen).

Jeder unzersetzt lösliche Stoff zeigt in verd. Lös. einen osmot. Druck, der ebenso groß ist, wie der Gasdruck, den die gleiche Stoffmenge ausüben würde, wenn sie bei derselben Temp. in einem dem Lösungsmittel gleichgroßen Volum als Gas enthalten wäre.

Dies erklärt sich dadurch, daß das Volum, welches die Mol. gelöster Stoffe in verd. Lös. einnehmen, im Vergleich zu dem ihnen zur Verfügung stehenden Raum unendlich klein ist, so daß das Lösungsmittel hier dem Volum (dem Kovolum, S. 17) entspricht, in dem sich bei Gasen deren Mol. befinden.

Digitized by Google

Der osmotische Druck bei 0° in mm einer Quecksilbersäule gemessen, beträgt für eine Lösung von

10 g	Rohrzucker	in	1	Liter	Wasser	493 mm,
20 g	„	„	1	„	„	986 mm,
40 g	„	„	1	„	„	1972 mm,

ist also proportional der gelösten Stoffmenge; daher müßte eine wäßrige Lös. des Rohrzuckers, welche in 1 Liter ein Grammolekül Rohrzucker = 342 g enthielte, einen osmot. Druck von 22,2 Atm. hervorbringen, denn $10 : 493 = 342 : x$ (= 16860 mm = 22,2 Atm., da 760 mm = 1 Atm.); dieser Druck entspricht aber nahezu dem Gasdruck von 22,4 Atm., den ein Grammolekül eines in 1 Liter vorhandenen gasförmigen Stoffes ausübt (s. S. 24).

Der osmot. Druck ist bei gleichbleibender Temp. umgekehrt proportional dem Flüssigkeitsvolum, in dem eine bestimmte Menge des gel. Stoffes enthalten ist; es muß daher der osmot. Druck der Konz. der Lös. (d. h. der in der Volumeinheit vorhandenen Anzahl der Mol.) proportional sein, analog wie der Gasdruck der Konzentration der Gase proportional ist. (Analogie mit dem BOYLE-MARIOTTEschen Gesetz, S. 20).

Die vorstehend betrachtete wäßrige Rohrzuckerlös. würde bei einem Gehalt von 10 g Rohrzucker in $^1/_2$ Liter Wasser einen Druck von 2×493 mm, in $^1/_3$ Liter Wasser von 3×493 mm ausüben usw.

Der osmot. Druck nimmt bei Erwärmung der Lös. für je 1° um einen ganz gleichen Teil zu, nämlich um $^1/_{273}$ (Analogie mit dem GAY-LUSSAC-DALTONschen Gesetz, S. 20).

Es müssen also bei diesem gleichartigen, von dem Lösungsmittel u. der Natur des gelösten Stoffes unabhängigen Verhalten dieselben Ursachen angenommen werden, wie bei dem analogen Verhalten der Gase, nämlich daß gleiche Volume von Lös., welche bei gleicher Temp. gleichen osmot. Druck zeigen, gleichviele Mol. der gel. Stoffe enthalten (Analogie mit dem AVOGADROschen Gesetz (S. 20).

Der osmot. Druck ist direkt zwar nur schwierig zu bestimmen, aber man kennt Eigensch. verd. Lös., deren Größen dem osmotischen Druck proportional sind, nämlich die Dampfdruck- u. Gefrierpunktserniedrigung sowie die Siedepunktserhöhung.

Durch Auflösen von Stoffen werden gewisse physik. Eigensch. der als Lösungsmittel dienenden Stoffe geändert, z. B. wird der Siedepunkt des Lösungsmittels erhöht, sein Dampfdruck u. Gefrier-

Digitized by Google

punkt erniedrigt. Über den Zusammenhang dieser Eigensch. mit dem osmot. Druck s. diesen.

„Verdünnte Lösungen versch. Stoffe, welche in der gleichen Menge des gleichen Lösungsmittels die nämliche Anzahl von Mol. der gelösten Stoffe enthalten (äquimolekulare Lös.), zeigen einen bestimmten gleichen osmot. Druck) Isotonie, ἴσος, gleich, τόνος, Spannung), eine bestimmte gleiche Gefrierpunktserniedrigung, Dampfdruckerniedrigung u. dementspr. eine bestimmte gleiche Siedepunktserhöhung.

Berechnet man diese bestimmte Änderung (E), welche 1 g einer Substanz in 100 g eines Lösungsmittels hervorbringt, auf das Mol.-Gew. der Substanz (M), so ergibt sich für jedes bestimmte Lösungsmittel eine Konstante, so daß, wenn dieselbe ihrem Werte nach bekannt ist, das Mol.-Gew. sich leicht berechnen läßt, denn $EM = \text{Konst.}$, folglich $M = \frac{\text{Konst.}}{E}$.

Wie der osmot. Druck ist auch der Dampfdruck nicht leicht u. rasch festzustellen; statt den Dampfdruck, d. h. den Druck bei einer konstanten Temp. festzustellen, bestimmt man daher die Temp., bei welcher ein konstanter Druck vorhanden ist, d. h. man bestimmt den Siedepunkt als die Temp., bei welcher der aus der Lös. emporsteigende Dampf dem Druck der Atm. gleichkommt.

Der Siedepunkt wird z. B. erhöht durch ein Grammol. eines Stoffes gelöst in 100 g der Flüssigkeit um 5,2° bei Wasser, 26,7° bei Benzol, 25,3° bei Essigsäure, 30,4° bei Phenol.

Der Gefrierpunkt wird erniedrigt durch ein Grammol. eines Stoffes gelöst in 100 g Flüssigkeit um 18,6° bei Wasser, 49,0° bei Benzol, 39° bei Essigsäure, 75° bei Phenol.

Zur Ausführung der Mol.-Gew.-Bestimmung löst man einige Gramme (P) der Substanz in 100 Grammen des Lösungsmittels, dessen Konstante ermittelt wurde, u. stellt dann die Gefrierpunktserniedrigung oder Siedepunktserhöhung (E) fest, worauf man ihr Mol.-Gew. (M) aus $M = \frac{\text{Konst.}}{E} \cdot P$ berechnet; z. B. 2,721 g Essigsäure (P), in 100 T. Benzol (Konstante = 49) gelöst, erniedrigen dessen Gefrierpunkt um 2,222° (T), also ist das Mol.-Gew. der Essigsäure $M = \frac{49 \cdot 2{,}721}{2{,}222}$ oder = 60, welche Zahl, ebenso wie die für den Gaszustand gefundene, zeigt, daß die für Essigsäure durch die chem. Analyse gefundene, einfachste Zusammensetzung aus 2 × 3 T. Kohlenstoff, 1,01 T. Wasserstoff u. 8 T. Sauerstoff = 15,01, auf deren Mol.-Gew. berechnet vervierfacht werden muß.

Digitized by Google

Bestimmt man den osmot. Druck, Dampfdruck usw. der wäßrigen Lös., so zeigen die Lös. gewisser Verb., nämlich der Säuren, Basen u. Salze, einen höheren osmot. Druck u. dementspr. stärkere Erhöhung des Siedepunktes oder Erniedrigung des Gefrierpunktes (E), als ihnen theoretisch zukommt u. der mit zunehmender Verdünnung ansteigt; dementspr. (da $M \times E = \text{Konst.}$) wird für sie ein kleineres Mol.-Gew. gefunden, weshalb man bei diesen Verb. als Lösungsmittel andere Flüss. statt Wasser anwenden muß. Über die auf Vermehrung der Zahl der Mol. durch Spaltung der vorhandenen Mol. beruhende Ursache dieser Abweichungen s. osmotischer Druck der Elektrolyse.

c. Bestimmung schwer vergasbarer oder nicht unzersetzt löslicher Stoffe.

Für die hierher gehörenden Metalle wurde das Mol.-Gew. analog wie für gel. Stoffe festgestellt; werden nämlich mit gleichen, größeren Mengen eines best. Metalles (Wismut, Blei, Kadmium) kleine äquimolekulare Mengen anderer Metalle zusammengeschmolzen, so entsprechen die entstandenen Produkte (Legierungen) den verd. Lös. u. zeigen dementspr. gleiche Schmelzpunktserniedrigungen. Man kann also durch Feststellung des Schmelzpunktes einer mit einem Metall von unbekannter Molekulargröße hergestellten Legierung oder bei Amalgamen (d. h. Legierungen mit Quecksilber) aus der Siedepunktserhöhung, das Mol.-Gew. des Metalles ebenso berechnen, wie bei Methode b. Hierbei hat sich gezeigt, daß in solchen verd. Lös. die Mol. der meisten Metalle nur aus einem Atom bestehen.

2. Bestimmung auf chem. Wege.

Die vorerwähnten physik. Methoden haben wegen ihrer leichten Ausführbarkeit die chem. Methoden ziemlich verdrängt; letztere müssen nach den chem. Eigensch. der betr. Stoffe verschieden sein u. finden fast ausschließlich bei den Kohlenstoffverb. Anwendung, für welche nachfolgende Methoden dienen.

Ist die Verbindung eine Säure, so kann man, nach Feststellung ihrer Basizität (s. S. 29) durch Analyse ihrer Salze das Mol.-Gew. bestimmen, wobei man meistens die leicht rein zu erhaltenden Silbersalze wählt, welche beim

Digitized by Google

Glühen Silbermetall hinterlassen, das direkt gewogen u. dann aus seinem Gewicht das Mol.-Gew. berechnet werden kann.

Z. B. ist Essigsäure, welche nach der Analyse die Formel $CH_2O = 30$ oder ein Vielfaches davon haben kann, eine einbasische (= einwertige) Säure, d. h. in einem Mol. derselben nur 1 Atom H durch 1 Atom eines einwert. Metalles ersetzbar; stellt man nun durch die Analyse fest, wieviel Essigsäure an 1 Atom Silber gebunden ist, so hat man das Mol.-Gew. der Essigsäure minus 1 Atom H.

100 T. Silberacetat hinterlassen beim Glühen 64,68 T. Silber, verlieren also 35,32 T., der mit einem Atom Silber (108 T.) im Silberacetat verbundene Essigsäurerest beträgt daher 59 T., denn 64,68 (Silber) : 35,32 = 108 (At.-Gew. d. Silbers) : x (= 59).

Da nun in der Essigsäure 1 Atom H durch 1 Atom Ag ersetzt ist, so ist ihr Mol.-Gew. 59 + 1 = 60, entspr. der Formel $C_2H_4O_2$; die Formel kann nicht CH_2O sein, da sonst das Mol.-Gew. = 30 sein müßte, ferner nicht $C_3H_6O_3$, da dann das Silbersalz $1\frac{1}{2}$ Atome Silber enthalten müßte; die Formeln $C_4H_8O_4$, $C_6H_{12}O_6$ usw. wären nur möglich, wenn die Essigsäure zwei, drei- usw. -basisch wäre.

Ist die Verbindung eine Base, so kann man, nach Feststellung ihrer Wertigkeit (s. unten) ebenfalls durch Analyse ihrer Salze das Mol.-Gew. feststellen.

Z. B. verbinden sich alle basischen Kohlenstoffverb., analog dem Ammoniak NH_3, durch direkte Addition mit Säuren zu Salzen; verwendet man nun zur Salzbildung Chlorwasserstoffsäure, HCl, so entspricht bei einsäurigen (= einwertigen) Basen die an ein Mol. HCl, bei zweisäurigen Basen die an zwei Mol. HCl gebundene Menge dem Mol.-Gew. der Base.

Meist verwendet man zur Analyse, statt der Verb. der Basen mit HCl, ihre platinchlorwasserstoffsauren Salze, welche der entspr. Verb. des Ammoniums, $(NH_4)_2PtCl_6$, analog zusammengesetzt sind, da diese sehr leicht rein u. meistens ohne Kristallwasser kristallisieren u. beim Glühen Platinmetall hinterlassen, das direkt gewogen u. aus dessen Gewichtsmenge das Mol.-Gew. berechnet werden kann.

Ist die Verbindung indifferent, so läßt sich ihr Mol.-Gew. häufig doch durch Herstellung einfacher Substitutionsprodukte erforschen oder indem man durch Spaltungsversuche die Mengenverhältnisse der einzelnen Bestandteile von bekanntem Mol.-Gew. feststellt, aus denen sich die Verb. aufbaut.

Bei wasserstoffhaltigen Verbindungen kann man meistens ein H-Atom durch ein Halogenatom ersetzen und das entstandene Substitutionsprodukt analysieren; Naphtalin kann nach der Analyse die Formel C_5H_4 oder ein Vielfaches davon haben; die Analyse des Bromnaphtalins zeigt, daß 1 Atom H erst in $C_{10}H_8$ durch ein Br-Atom ersetzt wird; die Formeln $C_{20}H_{16}$, $C_{30}H_{24}$ usw. sind ausgeschlossen, weil keine Verbindungen bekannt sind, in denen $\frac{1}{16}$, $\frac{1}{24}$ usw. des Wasserstoffs durch Halogene ersetzbar ist.

Ist das Mol.-Gew. einer Verbindung weder auf

Digitized by Google

physik. noch auf chem. Wege festzustellen, so muß man sich mit der durch die Analyse gefundenen, einfachsten Zusammensetzung als Ausdruck der Molekulargrößen begnügen, wie dies z. B. bei den meisten anorg. Salzen der Fall ist.

Bei der Aufstellung der Mol.-Gew. oder der einfachsten Zusammensetzung der Kohlenstoffverb. ist stets das Gesetz der paaren Atomzahlen zu berücksichtigen, welches besagt: Im Moleküle jeder Kohlenstoffverb. beträgt die Summe der ungeradwertigen Elemente (z. B. der einwertigen u. dreiwertigen, wie H, Cl, Br, J u. N, P, As) eine gerade Zahl.

Das Gesetz findet seine Erklärung in der Vierwertigkeit des Kohlenstoffs u. der Eigensch. der Elemente, sich nach ihrer Wertigkeit zu binden; so ist z. B. in der Cyanursäure, $C_3H_3N_3O_3$, die Summe der N- u. H-Atome = 6, in dem trichloressigsauren Ammonium, $C_2Cl_3(NH_4)O_2$, die Summe der Cl-, N- u. H-Atome = 8; hätte man bei der Analyse z. B. für Cyanursäure die Formel $C_3H_3N_3O_3$ gefunden, so müßte ein Fehler bei der Analyse vorliegen; denn die Summe der ungeradwertigen Elemente H u. N. würde 5, also eine ungerade Zahl betragen.

Bestimmung des Atomgewichtes.

Aus der Annahme, daß ein Mol. eines jeden gasförmigen Stoffes denselben Raum einnimmt, wie 2 Atome = 32 Gewichtsteile Sauerstoff, könnte man schließen, daß 1 Atom eines jeden gasförmigen Elementes, denselben Raum einnimmt, wie 1 Atom = 16 Gewichtsteile Sauerstoff, so daß sich durch Berechnung der Gew. gleicher Volume des betr. Gases u. des Sauerstoffgases auf 16 als Einheit die relativen Gew. der Atome ermitteln ließen.

Dies ist jedoch nicht mit Sicherheit möglich, denn die Mol. der metallischen Elemente bestehen meistens nur aus 1 Atom (S. 21), weshalb die Atome dieser vergasten Elemente dasselbe Volum einnehmen müssen wie ihre Mol., d. h. das Volum von 2 Atomen = 32 Gewichtsteilen Sauerstoff; anderseits bestehen die Mol. versch. vergaster Elemente bei niedrigeren Temp. aus mehr Atomen, wie bei viel höheren Temp. (s. Dissoziation); z. B. würde man für Phosphor, Arsen, Antimon, Schwefel, Selen, Tellur, Chlor, Brom, Jod bei versch. Temp. versch. Atomgew. finden (s. Dissoziation); so ist das Mol.-Gew. des Phosphors aus seinem Gase zu 124, das des Arsens zu 300 ermittelt, u. es müßte demnach das Atomgew. derselben 62 bzw. 150 sein; das Minimalgew. aber, welches in dem Mol. je einer ihrer Verb. (z. B. in der einem Mol. Phosphor- oder Arsenwasserstoff entspr. Gewichtsmenge) bei der chem. Analyse gefunden wird, beträgt nur 31 für Phosphor u. 75 für Arsen, es bestehen demnach ihre Mol. aus 4 Atomen; bei sehr hoher Temp. beträgt aber das Mol.-Gew. des Phosphors nur noch 62, das des Arsens nur noch 150, so daß demnach dann die Mol. dieser Elemente nur noch aus je 2 Atomen bestehen.

Auch die Verbindungsgew. können, trotzdem sie

Digitized by Google

zur Atomhypothese geführt haben, nicht als direkter Ausgangspunkt zur Bestimmung des Atomgew. dienen, denn diese relativen Gewichte können sowohl die relativen Gewichte der Atome als auch Submultipla oder Multipla derselben sein, z. B. kann 1 Mol. des aus 1,01 T. Wasserstoff u. 8 T. Sauerstoff bestehenden Wassers aus 1 Atom (1 × 1,01) Wasserstoff + 1 Atom (1 × 8) Sauerstoff oder aus 2 Atomen (2 × 1,01) Wasserstoff + 1 Atom (2 × 8) Sauerstoff aufgebaut sein.

Wie die Mol.-Gew. zu den durch die chem. Analyse, also unabhängig von jeder Theorie, gefundenen Summen der sie bildenden Verbindungsgew. in bestimmten unabänderlichen Beziehungen stehen müssen, so auch die Atomgew. zu den Verbindungsgew., u. wenn sich in diesen Beziehungen Abweichungen zeigen, muß das Atomgew. auf Grundlage der gefundenen Verbindungsgew. korrigiert werden.

Z. B. verbinden sich nach der chem. Analyse (s. S. 14) mit 8 T. Sauerstoff im Stickstoffdioxyd 3,51 T. Stickstoff, im Stickstofftrioxyd 4,68 T. Stickstoff, das Atomgew. des Stickstoffs beträgt aber 14,04 T., also 4 + 3,51 bzw. 3 + 4,68 u. ist daher richtig bestimmt.

Würden von einem Element das Verb.-Gew. oder die Multipla desselben nicht mit seinem Atomgew. übereinstimmen oder würde das Element seinen Eigensch. nach nicht an die ihm infolge seiner Atomgew. zukommende Stellung im periodischen System der Elemente (s. dieses) passen, so liegt die Annahme vor, daß das Atomgew. falsch bestimmt ist, die richtige Bestimmung des Verbindungsgew. vorausgesetzt.

Da die hypothetischen Atomgew. u. Mol.-Gew. auf Grund der unabhängig von jeder Hypothese erhaltenen Verbindungsgew. korrigiert werden müssen u. letztere auf Sauerstoff = 8 als Einheit sich beziehen, ferner die Mol.-Gew. den Summen der Atomgew. der sie bildenden Elemente entsprechen müssen, erstere aber sich auf 1 Mol. = 2 Atome = 32 Gewichtsteile Sauerstoff als Einheit beziehen, so ergibt sich, daß sich die Atomgew. auf 1 Atom = 16 Gewichtst. Sauerstoff als Einheit beziehen.

Würde man als Einheit der Mol.-Gew.-Bestimmung 1 Mol. = 2 Atome = 16 Gewichtst. Sauerstoff annehmen, so würden die Mol.-Gew. u. die Atomgew. nur die Hälfte der jetzt geltenden betragen u. würde man, wie früher, 1 Mol. = 2 Atome = 2 Gewichtst. Wasserstoff als Einheit annehmen, so würde, da in bezug auf Sauerstoff = 32 das Mol.-Gew. des Wasserstoffs = 2,02 ist, das Atomgew. des Wasserstoffs statt 1,01 nur 1 betragen u. daher die jetzt geltenden Mol.-Gew. u. Atomgew. durch Division mit 1,01 geändert werden müssen.

Die im vorhergehenden auf Sauerstoff als Ausgangspunkt der Atomgew.- u. Mol.-Gew.-Bestimmung angeführten Sätze erhalten Gültigkeit in bezug auf Wasserstoff als Einheit, wenn man überall statt des Wortes Sauerstoff das Wort Wasserstoff u. statt 1 Mol. Sauerstoff = 32 Gewichtsteile 1 Mol. Wasserstoff = 2 Gewichtst. u. statt 1 Atom Sauerstoff = 16 Gewichtst.

Digitized by Google

1 Atom Wasserstoff = 1 Gewichtst. setzt; hierdurch wird Wasserstoff statt 1,01 = 1,00, weshalb alle in bezug auf Sauerstoff = 16 oder = 32 gebrachten Größen durch 1,01 zu dividieren sind; z. B. ist dann das Atomgew. des Sauerstoffs 16/1,01 = 15,84, das Mol.-Gew. des Wassers 18,02/1,01 = 17,84 usw.

Die Gründe, weshalb Wasserstoff nicht mehr als Einheit der Bestimmung der Atomgew. u. Mol.-Gew. dient, sind folgende:

Wie vorstehend erwähnt, bedingt jede Änderung der Einheit der Atomgew. eine Änderung aller Atomgew. u. Mol.-Gew.; der als Einheit dienende Wasserstoff verbindet sich aber nur mit wenigen Elementen zu gut analysierbaren Verb., so daß erst durch Vermittlung der Sauerstoffverb. der betr. Elemente die Verbindungsgew. u. also auch die Atomgew. festgestellt werden konnten; das Verhältnis von Wasserstoff zu Sauerstoff ist aber äußerst schwierig festzustellen u. wurde früher 1 : 16 angenommen, hat aber mehrfache Änderungen erlitten; gegenwärtig glaubt man, daß das Verhältnis von 1 : 15,88 oder 1,01 : 16 annähernd richtig ist; nimmt man nun 1 Atom = 16 Gewichtst. Sauerstoff als Einheit an, so braucht, wenn sich das jetzt angenommene Verhältnis 1,01 : 16 nochmals als unrichtig herausstellt, nur das Atomgew. des Wasserstoffs geändert zu werden, während bei Annahme von 1 Atom = 1 Gewichtst. Wasserstoff als Einheit bei jeder Änderung des Verhältnisses 1 : 15,84 alle Atom- u. Molekulargew. geändert werden müßten. Die Gründe, daß man nicht 1 Atom = 1 Gewichtst. Sauerstoff als Einheit angenommen hat, sind schon S. 22 erörtert.

1. Bestimmung aus dem Molekulargewicht.

Die Kenntnis des Mol.-Gew. einer Verb. gibt keinen direkten Aufschluß über die Gewichte der in demselben enthaltenen einzelnen Atome, sondern man erfährt aus demselben nur die Gesamtgewichte der einzelnen Atome u. nicht auch zugleich die Anzahl derselben.

Z. B. geben 1,01 T. Wasserstoff + 8 T. Sauerstoff 9,01 T. Wasser, das Mol.-Gew. desselben ist aber nicht 9, sondern 18, folglich besteht sein Mol. aus 2,02 T. Wasserstoff + 16 T. Sauerstoff; 1,01 T. Wasserstoff + 35,4 T. Chlor geben 36,41 T. Chlorwasserstoff, das Mol.-Gew. desselben ebenfalls 36,41; 4,68 T. Stickstoff u. 1,01 T. Wasserstoff geben 5,69 T. Ammoniak, das Mol.-Gew. desselben ist aber nicht 5,69, sondern 17,07, folglich besteht sein Mol. aus 3 × 4,68 T. Stickstoff u. 3 × 1,01 T. Wasserstoff.

Hingegen kommt man zur Ableitung des Atomgew. aus dem Mol.-Gew. auf Grund folgender Annahmen:

Da die Mol. der Verb. aus den Atomen der sie bildenden Elemente bestehen u. da diese Atome unteilbar sind, so können in den Mol.-Gew. der Verb. die betreffenden Elemente nur im Verhältnis ihrer Atomgew. oder ganzer Vielfacher der-

Digitized by Google

selben vorhanden sein, niemals aber in Bruchteilen; wie die Verbindungsgew., so müssen auch die Atomgew. eines speziellen Elements in den versch. Verb. desselben in einfachen ganzen Zahlenverhältnissen zueinander stehen.

Vergleicht man daher die versch. durch die chem. Analyse gefundenen Mengen eines bestimmten Elements, welche in den bereits bekannten Mol.-Gew. der versch. Verb. dieses Elements vorkommen, so muß die relativ kleinste von diesen gefundenen Mengen als das Atomgew. des betr. Elements gelten, solange nicht eine Verb. bekannt wird, welche eine noch kleinere submultiple Menge des betr. Elements enthält.

Wasser	Mol.-Gew.	18,02	enthält	16 T.	Sauerstoff
Kohlenoxyd	„ „	44,00	„	32 T.	„
Schwefeltrioxyd	„ „	80,00	„	48 T.	„

folglich ist das Atomgewicht des Sauerstoffs = 16.

Chlorwasserstoff	Mol.-Gew.	36,41	enthält	35,40 T.	Chlor
Quecksilberdichlorid	„ „	271,10	„	70,80 T.	„
Chlorstickstoff	„ „	120,24	„	106,20 T.	„

folglich ist das Atomgewicht des Chlors = 35,4.

Stickstoffdioxyd	Mol.-Gew.	46,04	enthält	14,04 T.	Stickstoff
Stickstofftrioxyd	„ „	76,08	„	28,08 T.	„
Stickstoffoxyd	„ „	30,04	„	14,04 T.	„
Stickstoffwasserstoff	„ „	43,13	„	42,12 T.	„

folglich ist das Atomgew. des Stickstoffs = 14,04.

Atomgewicht heißt also die kleinste relative Gewichtsmenge eines Elements, welche in dem Mol.-Gew. einer seiner Verb. vorkommt u. ist das Gew. eines Atoms des betr. Elements in bezug auf das Gew. von 1 Atom = 16 Gewichtst. Sauerstoff.

Man braucht demnach nur durch die chem. Analyse aller Verb. eines Elements festzustellen, in welcher dieser Verb. sich in der ihrem Mol.-Gew. entspr. Gewichtsmenge die relative, geringste Gewichtsmenge des betr. Elements vorfindet.

Z. B. findet man durch die chem. Analyse, daß 1,01 T. Wasserstoff u. 4,68 T. Stickstoff sich zu Ammoniak verbinden; durch die Bestimmung der Dampfdichte wurde dessen Mol.-Gew. zu 17,07 ermittelt, folglich sind darin enthalten 14,04 T. Stickstoff, denn 5,69 T. Ammoniak : 4,68 T. Stickstoff = 17,07 T. Ammoniak : 14,04 T. Stickstoff; diese Menge ist aber die relativ kleinste unter allen in Stickstoffverbindungen gefundenen Mengen (s. oben) u. daher das Atomgew. des Stickstoffs.

Digitized by Google

2. Bestimmung aus der spezifischen Wärme.

Diese Methode beruht auf einer zwischen dem Atomgew. u. der spez. Wärme eines jeden festen Elements vorhandenen Beziehung u. ermöglicht daher auch die Feststellung der Atomgew. solcher Elemente, welche Verb. bilden, deren Mol.-Gew. nicht oder nur schwierig festzustellen ist.

Trotzdem die Methode nur annähernd genau ist, gestaltet sie doch die Entscheidung darüber, welche Teile der Verbindungsgew. der Elemente den Atomgew. entsprechen.

Spez. Wärme ist die Anzahl der Wärmeeinheiten (Grammkalorien oder Kilogrammkalorien, s. Thermochemie), welche 1 g oder 1 kg eines Stoffes nötig hat, um seine Temp. um 1° zu erhöhen.

Sollen gleiche Gew. zweier Stoffe auf gleiche Temp. erwärmt werden, so haben sie hierzu versch. Wärmemengen nötig; z. B. ist um eine bestimmte Gewichtsmenge Wasser auf eine gewisse Temp. zu erhitzen, eine Wärmemenge nötig, welche 31mal so groß ist als die, welche dieselbe Temperaturerhöhung in einer gleichgroßen Gewichtsmenge Platin hervorruft; die spez. Wärme des Platins ist also nur $^1/_{31}$ oder 0,032 von der des Wassers, welches als Einheit bei der Berechnung der spez. Wärme dient. Die spez. Wärme ein u. desselben Stoffes ist je nach seinem Aggregatzustande verschieden groß.

Berechnet man die für 1 g der festen Elemente gefundenen spez. Wärmen auf die Grammengen, welche den Atomgewichten entsprechen, so ergibt sich, daß diese Grammmengen bei allen Elementen nahezu dieselbe Wärmemenge nötig haben, d. h. daß alle Elemente annähernd dieselbe Atomwärme besitzen, welche im Mittel 6,4 Grammkalorien beträgt (Dulong-Petitsches Gesetz).

Man erhält die Atomwärme durch Multiplikation der spez. Wärme (w) mit dem Atomgewicht (A).

Da 1 g Platin 0,032 Wärmeeinheiten erfordert, so wird die dem Atomgew. des Platins entspr. Gewichtsmenge (= 194,8 g) die 194,8fache Wärmemenge erfordern, also $194{,}8 \times 0{,}032 = 6{,}2$.

Beryllium, Germanium u. die festen Nichtmetalle Bor, Kohlenstoff, Phosphor, Schwefel, Silicium zeigen erst die richtige Atomwärme, wenn man sie bei sehr hoher Temp. untersucht.

Da $A \times w = 6{,}4$, so ist $A = 6{,}4/w$, d. h. man findet das annähernde Atomgew. eines Elements, indem man die Konstante 6,4 durch die spez. Wärme des betr. Elements dividiert; z. B. spez. Wärme des Bleies 0,031, folglich Atomgew. desselben $6{,}4/0{,}031 = 206{,}9$.

Z. B. ist das Verbindungsgew. des Eisens 28,0, das des Queck-

Digitized by Google

silbers 100,0 (s. S. 11); sind dies auch die Atomgew. dieser Elemente, so muß ihre Atomwärme nahezu 6,4 betragen:

Eisen 28 (Verb.-Gew.) × 0,114 (spez. Wärme) = 3,18
Quecksilber 100 „ „ × 0,319 „ „ = 3,19;

da die gefundene Atomwärme nur nahezu die Hälfte von 6,4 beträgt, so muß das Atomgew. des Eisens $2 \times 28 = 56$ u. das des Quecksilbers $2 \times 100 = 200$ sein.

3. Bestimmung aus dem Isomorphismus.

Isomorphismus heißt die Eigensch. mancher aus ganz versch. Elementen aufgebauter Verb. eine gleiche Kristallgestalt zu besitzen u. ohne Änderung derselben Mischkristalle bilden zu können, d. h. Kristalle, in denen die betr. Verb. nebeneinander in beliebigen Verhältnissen enthalten sind.

Isomorphe Verb. sind fast stets aus sich chem. ähnlichen Elementen aufgebaut u. enthalten diese Elemente in Verhältnissen, die auch denen ihrer Atomgew. entsprechen; z. B. sind die Kaliumsalze der Phosphorsäure u. Arsensäure H_2KPO_4 u. H_2KAsO_4 isomorph u. ihre Zusammensetzung ist nur insofern versch., daß an Stelle von 1 Atom Phosphor (P) = 31 Gewichtst. in der zweiten Verb. 1 Atom Arsen (As) = 75 Gewichtst. enthalten ist, also sich diese Elemente gewissermaßen im Verhältnis ihrer Atomgew. vertreten können, weshalb man annimmt: Diejenige Gewichtsmenge eines Elements in einer Verb. ist als sein gesuchtes Atomgew. zu betrachten, welche dem bekannten Atomgew. eines anderen Elements in einer isomorphen Verb. entspricht, bzw. dasselbe ersetzt.“

Z. B. ist Eisenoxyd mit Aluminiumoxyd isomorph u. letzteres enthält 53,4 Proz. Aluminium u. 46,6 Proz. Sauerstoff; Eisenoxyd enthält im Mol. 3 Atome $= 3 \times 16$ T. Sauerstoff u. 2 Atome $= 2 \times 56$ T. Eisen; im Aluminiumoxyd kommen auf 48 T. Sauerstoff 54,6 T. Aluminium, denn $46{,}6 : 53{,}4 = 48 : x$ ($x = 54{,}6$), u. da mit 48 T. Sauerstoff 2 Atome Eisen verbunden sind, so müssen die mit 48 T. Sauerstoff verbundenen 54,6 T. Aluminium ebenfalls 2 Atomen entsprechen u. daher das Atomgew. desselben = 27,3 sein.

Der Isomorphismus hat seine Bedeutung zur Bestimmung des Atomgew. verloren, da sich herausstellte, daß auch viele chem. ganz verschieden aufgebaute Stoffe Isomorphismus zeigen.

Schreibweise für Atome, Moleküle u. chemische Vorgänge.

1. Chemische Symbole.

Die Elemente bezeichnet man in der chem. Schreibweise nur mit den Anfangsbuchstaben ihrer Namen, denen man, wenn mehrere Elemente mit dem gleichen Buchstaben anfangen, noch einen zweiten Buchstaben aus ihrem Namen hinzufügt; diese Buchstaben heißen chem. Symbole u. haben auch quantitative Bedeutung, indem sie sowohl das Element, als auch dessen Atomgew. bezeichnen.

Digitized by Google

Name	Symbol	Atomgewicht	Name	Symbol	Atomgewicht
Aluminium	Al	27,1	Osmium	Os	191,0
Antimon (Stibium)	Sb	120,2	Palladium	Pd	106,5
Argon	A	39,9	Phosphor	P	31,0
Arsen	As	75,0	Platin	Pt	194,8
Baryum	Ba	137,4	Praseodym	Pr	140,5
Beryllium	Be	9,1	Quecksilber (Hydrargyrum)	Hg	200,0
Blei (Plumbum)	Pb	206,9	Radium	Ra	225
Bor	B	11,0	Rhodium	Rh	103,0
Brom	Br	80,0	Rubidium	Rb	85,4
Caesium	Cs	132,9	Ruthenium	Ru	101,7
Calcium	Ca	40,1	Samarium	Sa	150,3
Cerium	Ce	140,3	Sauerstoff (Oxygenium)	O	16,0
Chlor	Cl	35,4	Skandium	Sc	44,1
Chrom	Cr	52,1	Schwefel (Sulfur)	S	32,0
Eisen (Ferrum)	Fe	55,9	Selen	Se	79,2
Erbium	Er	166,0	Silber (Argentum)	Ag	107,9
Fluor	F	19,0	Silicium	Si	28,4
Gadolinium	Gd	156,0	Stickstoff (Nitrogenium)	N	14,04
Gallium	Ga	70,0	Strontium	Sr	87,6
Germanium	Ge	72,5	Tantal	Ta	183,0
Gold (Aurum)	Au	197,2	Tellur	Te	127,6
Helium	He	4,0	Terbium	Tb	160
Indium	In	114,0	Thallium	Tl	204,1
Iridium	Ir	193,0	Thorium	Th	232,5
Jod	J	126,8	Thulium	Tu	171,0
Kadmium (Cadm.)	Cd	112,4	Titan	Ti	48,1
Kalium	K	39,1	Uran	U	238,5
Kobalt (Cobaltum)	Co	59,0	Vanadin	V	51,2
Kohlenstoff (Carboneum)	C	12,0	Wasserstoff (Hydrogenium)	H	1,01
Krypton	Kr	81,8	Wismut (Bismutum)	Bi	208,5
Kupfer (Cuprum)	Cu	63,6	Wolfram	W	184,0
Lanthan	La	138,9	Xenon	X	128,0
Lithium	Li	7,0	Ytterbium	Yt	173,0
Magnesium	Mg	24,4	Yttrium	Y	89,0
Mangan	Mn	55,0	Zink	Zn	65,4
Molybdän	Mo	96,0	Zinn (Stannum)	Sn	119,0
Natrium	Na	23,0	Zirkonium	Zr	90,6
Neodym	Nd	143,6			
Neon	Ne	20,0			
Nickel	Ni	58,7			
Niob	Nb	94,0			

2. Chemische Formeln.

Die Moleküle der Verb. bezeichnet man durch Zusammenstellung der Symbole der sie bildenden Atome u. nennt diese Zusammenstellung eine chem. Formel. Sind mehrere Atome

Digitized by Google

eines Elements im Mol. der Verb. enthalten, so bezeichnet man dies durch eine hinter das betr. Symbol gesetzte kleine Zahl; z. B. H_2O = Wasser, NH_3 = Ammoniak. Eine vor einer Formel stehende große Zahl oder eine hinter einer eingeklammerten Formel stehende kleine Zahl bezieht sich auf das ganze Mol., bzw. auf das Eingeklammerte, z. B. $3\,H_2SO_4$ oder $(H_2SO_4)_3$ bedeutet 3 Mol. Schwefelsäure; $Fe_2(SO_4)_3$ ist die Formel für ein schwefelsaures Eisensalz u. sagt aus, daß das Mol. derselben aus 2 Atomen Eisen und 3 Atomkomplexen SO_4 besteht.

Diese Formeln heißen empirische Formeln (S. 41) u. drücken die Molekulargröße der betr. Verb. aus, sowie die Anzahl der Atome im Mol., weshalb sie auch atomistische Molekularformeln heißen; sie geben also außer der qual. Zusammensetzung auch die gewichtlichen u. räumlichen Verhältnisse des Mol. an, sowie diejenigen, in denen die Elemente das Mol. der betr. Verb. aufbauen.

Ferner läßt sich für den Gaszustand des betr. Stoffes aus den Formeln das Litergew. sowie das spez. Gew. in bezug auf beliebige andere Gase als Einheit u. aus diesen Größen wiederum das Gramm- u. Molekularvol. berechnen, wenn man nur das Mol.-Gew. (= 32) u. das Litergew. (= 1,4291) des Sauerstoffs kennt, wobei zu betonen ist, daß alle Größen, welche sich auf Gasvolumina beziehen, für das Vol. angenommen sind, welches der Stoff im Gaszustande bei 0° u. 760 mm Druck einnimmt.

Da man jetzt alle spez. Gew. der Gase (s. diese) auf das Mol.-Gew. des Sauerstoffs = 32 als Einheit bezieht, so werden die spez. Gew. derselben direkt durch ihr Mol.-Gew. ausgedrückt.

Grundlagen zu diesen Berechnungen s. Gasförmige Stoffe b. u. c.

Die Formel NH_3 für Ammoniak sagt daher folgendes aus:

1. Daß Ammoniak aus Stickstoff u. Wasserstoff besteht.

2. Daß 1 Mol. Ammoniak aus 1 Atom = 14,04 T. Stickstoff u. 3 Atomen = $3 \times 1{,}01$ T. Wasserstoff besteht u. folglich das Mol.-Gew. 17,07 hat.

3. Daß 100 T. Ammoniak aus 82,25 T. Stickstoff u. 17,75 T. Wasserstoff bestehen, denn $17{,}07\,NH_3 : 3{,}03\,H = 100\,NH_3 : x\,H (= 17{,}75)$.

4. Daß es aus 1 Vol. Stickstoff u. 3 Vol. Wasserstoff besteht.

5. Daß es das spez. Gew. 17,07 hat in bezug auf Sauerstoff = 32 als Einheit, ferner das spez. Gew. 8,53 in bezug auf Wasserstoff = 1 u. das spez. Gew. 0,59 in bezug auf Luft = 1.

6. Daß sein Litergew. 0,76 g u. sein Grammvol. 1,31 Liter ist.

3. Chemische Gleichungen

heißen die Bezeichnungen der chem. Vorgänge durch die Symbole und Formeln der aufeinander ein-

Digitized by Google

wirkenden Substanzen. In diesen Gleichungen stehen links die Symbole u. Formeln der in die Reaktion eintretenden, rechts der dabei entstandenen Substanzen. Die Summe der Atome jedes Elements muß natürlich auf beiden Seiten die gleiche sein, daher die chem. Gleichung zugleich ein Ausdruck für das Gesetz der Erhaltung des Stoffes (S. 9) ist.

Wirken z. B. Schwefelquecksilber (Zinnober, HgS) u. Eisen (Fe) aufeinander ein, so bildet sich Schwefeleisen u. Quecksilber; dieses läßt sich kurz durch die Gleichung $HgS + Fe = FeS + Hg$ ausdrücken, welche besagt

Schwefel-quecksilber	Hg = 200 S = 32	232	und	Eisen	+ Fe = 56	gibt
Schwefel-eisen	Fe = 56 S = 32	88	und	Quecksilber	+ Hg = 200	

Man erfährt also aus der Formelgleichung, daß aus je 232 Gewichtst. Schwefelquecksilber, die man in Arbeit nimmt, je 200 Gewichtst. Quecksilber gewonnen werden, und daß man auf je 232 Gewichtst. Schwefelquecksilber 56 Gewichtst. Eisen nehmen muß, welche man als 88 Gewichtst. Schwefeleisen wiedergewinnt. Aus diesen Gründen ist die Lehre von den chem. Proportionen nicht allein für die theoretische Ausbildung der Chemie von Wichtigkeit, sondern auch für die angewandte Chemie.

Der Einfachheit halber bedient man sich meistens der atomistischen Gleichungen, während in Wirklichkeit die bei einem chem. Vorgange mitwirkenden freien Elemente nur als Mol. auftreten, also der Vorgang durch eine molekulare Gleichung auszudrücken wäre, z. B. $H_2 + Cl_2 = 2HCl$ statt $H + Cl = HCl$. Die Gleichungen sind oft nur der Ausdruck einer idealen Reaktion, da Reaktionen nur selten genau so verlaufen; z. B. können neben der in der Gleichung angeführten Hauptreaktion Nebenreaktionen stattfinden, die andere Produkte liefern, auf die man aber wegen ihrer meist geringen Menge keine Rücksicht nimmt, ferner verläuft die Reaktion nur bis zu einem gewissen Gleichgewichtszustande (s. S. 8).

Aufbau des Moleküls.

1. Wertigkeit der Atome.

Das Gesetz der konstanten Proportionen wird durch die Atomtheorie erklärt, das Gesetz der multiplen Proportionen aber nur so weit, daß sich nach demselben die Atome der versch. Elemente in mehreren Verhältnissen vereinigen können.

Die Atomtheorie sagt aber nichts darüber, wie viele Verb. die Atome bestimmter Elemente miteinander bilden können, u. warum sich diese Atome in einer gewissen Anzahl leichter verbinden, als in anderen.

Digitized by Google

Dies zu erklären hat sich die Theorie von der Wertigkeit der Elemente, auch Valenztheorie oder Theorie der Atomigkeit genannt, zur Aufgabe gemacht, indem sie jedem Atome die Fähigkeit zuschreibt, von andersartigen Atomen nur eine bestimmte Anzahl binden zu können.

Man bezeichnet die atombindende Kraft eines Elements als seine Wertigkeit, Valenz, Atomigkeit, Sättigungskapazität, u. mißt dieselbe nach der Anzahl von Wasserstoffatomen oder anderen denselben gleichwertigen Atomen, welche ein Atom des betr. Elements binden oder ersetzen kann.

1	Atom	Clor,	Cl,	bildet	mit	1	Atom	Wasserstoff HCl.
1	„	Sauerstoff,	O,	„	„	2	Atomen	„ H_2O,
1	„	Stickstoff,	N,	„	„	3	„	„ H_3N,
1	„	Kohlenstoff,	C,	„	„	4	„	„ H_4C.

Demnach ist die atombindende Kraft des Chlors = 1, des Sauerstoffs = 2, des Stickstoffs = 3, des Kohlenstoffs = 4 usw., u. man nennt daher Chlor einwertig oder monovalent, Sauerstoff zweiwertig oder bivalent, Stickstoff dreiwertig oder trivalent usw.; man sagt auch noch oft Chlor besitzt eine, Sauerstoff besitzt zwei Affinitätseinheiten usw., weil man annimmt, daß die chem. Affinität (S. 8) mit der Wertigkeit zusammenhängt (s. S. 40).

Aluminium verbindet sich nicht mit Wasserstoff, aber mit Chlor zu $AlCl_3$; da ein Atom Chlor gleichwertig einem Atom Wasserstoff ist, so ergibt sich hieraus die Dreiwertigkeit des Aluminiums.

Man bezeichnet die Wertigkeit durch römische Zahlen über dem betr. chem. Symbol (S. 35) des Atoms.

Die Wertigkeit ist nicht, wie das Atomgew., eine den Elementen innewohnende Eigensch., sondern hängt von den Eigensch. der aufeinander einwirkenden Elemente ab u. wechselt daher in ihrer Größe; jedoch zeigen die Atome eines jeden Elements eine Maximalvalenz, z. B.

II	III	III	II		I	
CO.	PCl_3.	P_2O_3.	SCl_2.	—	Cl_2O.	—
IV	V	V	IV	IV	III	
CO_2.	PCl_5.	P_2O_5.	SCl_4.	SO_2.	Cl_2O_3.	—
				VI	V	VII
—	—	—	—	SO_3.	Cl_2O_5	Cl_2O_7.

Verb. wie CO, PCl_3, SCl_2, in welchen Atome nicht mit ihrer Maximalvalenz auftreten, heißen ungesättigte.

Infolge der wechselnden Wertigkeit der Atome der einzelnen Elemente kann zwar die Valenztheorie keinen Aufschluß geben über alle Verb., welche Elemente

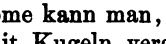
Digitized by Google

bilden können, immerhin ist aber die Kenntnis des Maximalwertes der Atome ein wichtiges Hilfsmittel zur annähernden Feststellung der Anzahl der möglichen Verb. derselben.

Neuere Forschungen machen es wahrscheinlich, daß die Wertigkeit der Atome von damit verbundenen Elektrizitätsmengen abhängt, also die chem. Anziehungskraft (Affinität) auf elektr. Wirkung zurückzuführen ist. Über diese Beziehung s. Faradays Gesetz.

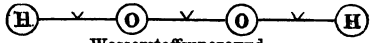
2. Verkettung der Atome.

Die Annahme einer Wertigkeit der Atome bedingt die Folgerung, daß die einzelnen Atome im Mol. einer chem. Verb. nicht dadurch zusammengehalten werden, daß die Gesamtheit der vorhandenen Atome eine gegenseitige Anziehung aufeinander ausübt, sondern daß diese Anziehung nur von Atom zu Atom wirkt u. zwar derart, daß die die Wertigkeit bedingende chem. Anziehung (Affinität, S. 8) vorzugsweise in bestimmten Richtungen wirkt, also an bestimmten Stellen der Atomoberfläche verteilt sein muß.

Einwertige Atome kann man, wenn man ein grobmechan. Bild gebraucht, mit Kugeln vergleichen, welche nur einen Ring oder Haken haben und daher nur mit einer einzigen anderen Atomkugel verbunden werden können; ist diese zweite Atomkugel gleichfalls ein einwertiges Atom, so kann kein Atom mehr angefügt werden, es ist ein gesättigtes Mol. entstanden, die aus Atomkugeln bestehende Kette ist geschlossen, z. B. 

Ist das zweite Atom ein mehrwertiges, so wird von seinen Valenzen nur eine zur Bindung des einwertigen Atoms verbraucht, die übrigen Valenzen können weitere Atome binden und so die Kette der Atomkugeln verlängern, z. B.

Wasser.



Wasserstoffsuperoxyd.

Gewöhnlich bezeichnet man die Bindung zweier Valenzen nicht durch Haken, sondern nur durch einen Strich, z. B.:

I I	I II I	I II II I	II III II I
H–Cl	H–O–H	H–O–O–H	O=N–O–H
Chlorwasserstoff.	Wasser.	Wasserstoffsuperoxyd.	Salpetrige Säure.

Die Bindung der Atome im Mol. nach ihren Wertigkeiten heißt chem. Konstitution oder Struktur der Stoffe; das Grundprinzip der chem. Struktur besteht darin, daß je eine Wertigkeit eines Atoms sich mit je einer Wertigkeit eines anderen Atoms

Digitized by Google

bindet. Die nach diesem Prinzip aufgestellten Formeln, welche also die Anschauung über die Anordnung der Atome im Mol. mehr oder minder vollkommen ausdrücken, heißen Struktur- oder Konstitutions- oder rationelle Formeln (s. S. 37).

Dieselben sind besonders bei den Kohlenstoffverb. unentbehrlich, da es von diesen zahlreiche gibt, welche bei ganz gleicher qual. u. quant. Zusammensetzung ganz versch. Eigensch. haben, was als Isomerie bezeichnet wird.

Namentlich das Studium der chem. Umsetzungen, der versch. Darstellungsweisen u. der Isomerien org. Verb. führte zur Annahme einer bestimmten Anordnung der Atome im Mol. (s. S. 46).

Die Anordnung der Atome denkt man sich bei der Schreibweise dieser Formeln in einer Ebene liegend, während in Wirklichkeit doch die Atome eines Mol., wenn man sich letzteres als räumliches Gebilde denkt, nicht in einer Ebene, sondern fast stets nach allen drei Dimensionen des Raumes verteilt sein müssen.

Die unabänderliche Anordnung der Atome im Mol. infolge ihrer Verkettung bedingt nicht, daß die Atome in bezug aufeinander unbeweglich im Mol. lagern, sondern man muß annehmen, daß sie sich trotzdem um eine Gleichgewichtslage bewegen (S. 17).

Die Konstitution der Salze mit Kristallwasser u. gewisser ihnen vergleichbarer Doppelsalze läßt sich durch die Annahme einer gegenseitigen Bindung der vereinigten Salze nicht erklären, da diese keine freien Wertigkeiten mehr besitzen, weshalb man annimmt, daß die in diesen Verb. vorhandenen Moleküle aufeinander eine Gesamtanziehung ausüben, u. daher solche Verb. Molekularverb. nennt, z. B. $MgSO_4 + KCl + 3H_2O$. $CuSO_4 + 5H_2O$.

Die Eigenschaft der Atome des Kohlenstoffs (C) sich im Gegensatz zu den Atomen der anderen Elemente gegenseitig in einer fast unbegrenzten Anzahl verbinden zu können, ist die Hauptursache der großen Anzahl von C-Verbindungen.

Z. B. hat das Eiweiß die Formel $C_{72}H_{112}N_{18}O_{22}S$ oder ein Vielfaches derselben, enthält also mindestens 72 C-Atome.

Die Anzahl der bekannten C-Verb. beträgt gegen 90000.

Weitere Ursachen sind die Fähigkeit der C-Atome, sich mit einer oder mehrerer ihrer vier Wertigkeiten aneinanderreihen zu können u. dabei offene unverzweigte oder verzweigte oder geschlossene Ketten bilden zu können, sowie die an diesen Ketten die betr. Verb. bildenden, anderen Atome oder Atomgruppen in ganz versch. Anordnung binden zu können (s. Isomerie, S. 46).

Digitized by Google

Der Kohlenstoff ist vierwertig u. tritt in seinen einfachsten Verb. (ausgenommen im CO) mit allen vier Wertigkeiten auf, z. B. in CH_4, CO_2, CS_2; diese vier Wertigkeiten des Kohlenstoffs verhalten sich vollkommen gleichartig.

Verbinden sich mehrere vierwertige C-Atome miteinander, so ist der einfachste Fall der, daß eine Wertigkeit des einen C-Atoms eine solche des anderen C-Atoms sättigt. Vereinigen sich auf diese Weise zwei C-Atome, so werden von den acht Wertigkeiten zwei zur gegenseitigen Bindung der C-Atome nötig, vereinigen sich drei C-Atome, so werden von den zwölf Wertigkeiten derselben vier zur gegenseitigen Bindung nötig, treten vier C-Atome in Verb., so werden sechs Wertigkeiten zur gegenseitigen Bindung nötig usw., z. B.

Jedes neu eintretende C-Atom behält also nur zwei freie Wertigkeiten, an welche sich andere Atome oder Atomgruppen nach ihrer Wertigkeit anlagern können; denkt man sich die freien Wertigkeiten z. B. mit H-Atomen gesättigt, so erhält man die Verb. CH_4, C_2H_6, C_3H_8, C_4H_{10} usw., oder CH_4, $H_3C{-}CH_3$, $H_3C{-}CH_2{-}CH_3$, $CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$ usw.

Keine dieser Verb. kann noch Atome oder Atomgruppen aufnehmen, weshalb alle C-Verb., welche nur mit je einer Wertigkeit aneinander gekettete C-Atome enthalten, gesättigte heißen.

Außer gesättigten C-Verb. kennt man noch solche, welche C-Atome enthalten, die mit mehr als einer Wertigkeit aneinander gekettet sind, z. B.

$CH_2{=}CH_2$. $CH_2{=}CH{-}CH_3$. $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_3$.
$CH{\equiv}CH$. $CH{\equiv}C{-}CH_3$. $CH{\equiv}C{-}CH_2{-}CH_3$.

Eine Verkettung der C-Atome durch mehrere Wertigkeiten bedeutet aber nicht eine festere, gegenseitige Bindung der C-Atome, denn solche Verb. lassen sich sogar leichter spalten als solche mit C-Atomen in einfacher Bindung.

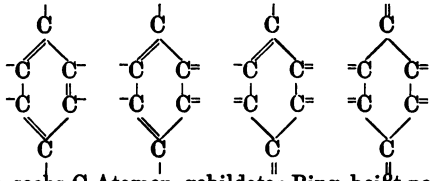
Die C-Verb. mit mehr als einer Wertigkeit verketteten C-Atomen heißen deshalb ungesättigte, weil durch Aufnahme von Atomen oder Atomgruppen die doppelte

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

Digitized by Google

oder dreifache Bindung der C-Atome wieder bis zur einfachen Bindung aufgehoben werden kann.

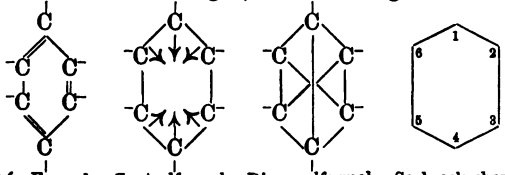
Im Gegensatz zu diesen ungesättigten Verb. kennt man noch eine große Gruppe von C-Verb.), welche im Mol. an den C-Atomen gleichfalls weniger andere Atome usw. enthalten, als die gesättigten Verb., sich aber dennoch wie gesättigte verhalten, d.h. nicht durch Addition von Atomen usw. in gesättigte Verb. übergeführt werden können; bei diesen Verb. muß zur Erklärung des abweichenden Verhaltens angenommen werden, daß ihre C-Atome im Molekül (abgesehen davon, daß sie zum Teil mit mehreren Wertigkeiten untereinander verbunden sein können) nicht eine offene, sondern eine ringförmig geschlossene Kette (einen Kohlenstoffring) bilden, d. h. daß das Anfangs- u. Endglied der C-Kette ebenfalls miteinander verbunden sind.



Ein aus sechs C-Atomen gebildeter Ring heißt nach der wichtigsten Verb. solcher Konstitution, dem Benzol C_6H_6, Benzolring.

Die Bindung der C-Atome im Benzolring ist nicht bei allen Benzolderivaten die gleiche, sondern von der Natur und Stellung der eingetretenen Atome und Atomgruppen abhängig, so daß infolgedessen verschiedene Benzolformeln aufgestellt werden können; von diesen ist die Kekulésche Formel die älteste, jedoch trägt die Claussche Diagonal- u. Baeyersche Zentralformel den Tatsachen am weitgehendsten Rechnung; den letzteren Formeln ist unter Anwendung der Theorie des tetraedrischen C-Atoms räumliche Bedeutung beizulegen (s. Stereoisomerie S. 58).

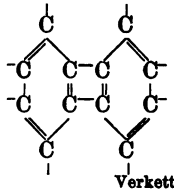
Sehr häufig sieht man von der Art der gegenseitigen Bindung der C-Atome bei der Schreibweise der Benzolverb. ganz ab u. gebraucht ein einfaches Sechseckschema, in welchem jede Ecke ein C-Atom mit seiner einzigen, freien Wertigkeit vorstellt.



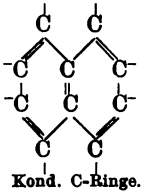
Kekulés Formel. Zentralformel. Diagonalformel. Sechseckschema.

Digitized by Google

Außer den C-Verb. mit einem C-Ringe kennt man auch solche mit mehreren C-Ringen, welche entweder direkt oder durch C- oder andere Atome miteinander verkettet sind oder kondensierte C-Ringe enthalten, d. h. solche, welchen mehrere C-Atome gemeinsam angehören.



Verkettete C-Ringe.



Kond. C-Ringe.

Außer den C-Verb. mit sechs Atomen im Ring kennt man auch solche mit weniger Atomen im Ring (s. unten Fig. 1 u. 2.)

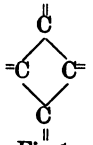


Fig 1.

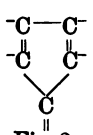


Fig. 2.

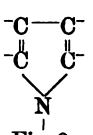


Fig 3.

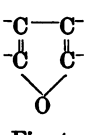


Fig. 4.

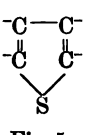
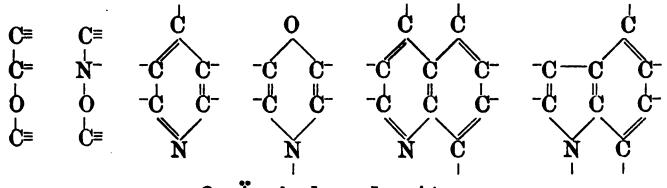


Fig. 5.

An der Bildung von C-Ketten, C-Ringen u. kondensierten C-Ringen können auch außer C-Atomen sich andere mehrwertige Atome beteiligen (s. oben Fig. 3, 4, 5 u. nachstehend).

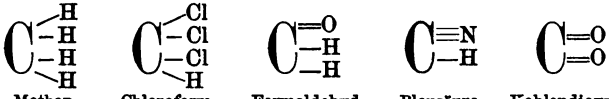


3. Äquivalenz der Atome.

Viele chem. Vorgänge erfolgen derart, daß ein Element an Stelle eines anderen in das Mol. einer Verb. eintritt, was Substitution heißt. Hierbei vertreten sich die Elemente je nach ihrer Wertigkeitsgröße, welche bei mehrwertigen Elementen nur einem Teil von deren Atomgew. entspricht. Da aber Atome unteilbar sind, so kann die Substitution nur derart erfolgen, daß ein Atom eines zweiwert. Elements an Stelle von zwei Atomen eines einwert., ein Atom eines dreiwert. an Stelle von drei Atomen eines einwert. oder an Stelle von einem Atom eines zweiwert. +

Digitized by Google

einem Atom eines einwert. Elements tritt usw., also daß die sich vertretenden Atomsummen einander gleichwert. (äquivalent) sind; z. B.



Methan. Chloroform. Formaldehyd. Blausäure. Kohlendioxyd.

Die Gewichtsmengen der Elemente, welche gleichen Wert (Äquivalenz) zeigen, heißen Äquivalente oder Äquivalentgewichte u. sind die Teile der Atomgewichte, welche je einer Wertigkeit des betreffenden Atoms entsprechen; es sind also bei den einwert. Elementen die Äquivalentgew. = den Atomgew., bei mehrwert. Elementen sind sie Bruchteile der Atomgewichte.

Das Äquivalentgew. eines Elements ist demnach gleich seinem Atomgew. dividiert durch seine (auf Wasserstoff als Einheit bezogene) Wertigkeit.

Läßt man auf Jodwasserstoff (HJ) oder Bromwasserstoff (HBr) Chlor (Cl) einwirken, so wird Jod oder Brom frei, und das Chlor verbindet sich mit dem Wasserstoff: $HBr + Cl = HCl + Br$. $HJ + Cl = HCl + J$.

Also ersetzt ein Atom Chlor (35,4 T.), ein Atom Brom (80 T.) oder ein Atom Jod (126,8 T.); ferner verdrängt das Brom aus dem Jodwasserstoff das Jod: $HJ + Br = HBr + J$; es haben demnach die Atome von Cl, Br, J, H gleichen Wert.

Sauerstoff (O) macht ebenfalls aus Jodwasserstoff Jod frei u. tritt an dessen Stelle: $2HJ + O = H_2O + 2J$; aus der Gleichung ist zu ersehen, daß der Sauerstoff nicht denselben chem. Wert besitzt, wie Chlor u. Jod u. daß, wie wir früher schon sahen, Sauerstoff zweiwert., Chlor u. Jod einwert. sind. An Stelle von 2 Atomen Jod ($2 \times 126{,}8$ T.) ist nur 1 Atom Sauerstoff (= 16 T.) getreten, es haben demnach erst 2 Atome Jod den Wert von einem Atom Sauerstoff, oder die einem Atom Jod = 126,8 T. gleichwert. Sauerstoffmenge beträgt $^1/_2$ Atom = 8 T. Sauerstoff.

Ammoniak (NH_3) besteht aus 1 Atom Stickstoff u. 3 Atomen Wasserstoff, folglich ist 1 Atom Stickstoff = 14,04 T. äquivalent 3 Atomen (3,03 T.) Wasserstoff, u. 1 Atom (1,01 T.) Wasserstoff ist äquivalent $^1/_3$ Atom Stickstoff = 4,68 T.

Entsprechend der wechselnden Wertigkeit vieler Atome kann auch das Äquivalentgew. einen wechselnden Wert haben; z. B. besteht Ferrooxyd (FeO) aus 1 Atom Eisen = 56 T. u. 1 Atom Sauerstoff = 16 T., demnach ist 1 Atom Wasserstoff äquivalent $^1/_2$ Atom Eisen = 28 T.; Ferrioxyd (Fe_2O_3) besteht aus 2 Atomen Eisen = 112 T. (2×56) u. 3 Atomen Sauerstoff = 48 T. (3×16), demnach ist 1 Atom Wasserstoff äquivalent $^1/_3$ Atom Eisen = $^{56}/_3$ = 18,66 T. Eisen.

Digitized by Google

Die so gefundenen Äquivalentgew. sind identisch mit den früher in der Chemie statt der Atomgew. gebrauchten Verbindungsgew. oder Äquivalentgew., welche auch im Vorhergehenden (S 10—14) zur Einführung in die atomische Molekulartheorie zur Anwendung kamen.

Auch bei gewissen Atomgruppen spricht man von deren Äquivalentgew., worunter man die Gewichtsmenge der Atomgruppe versteht, welche sich mit einem Atom Wasserstoff oder einem Atom eines anderen einwertigen Elements verbinden würde; z. B. ist in der Chlorsäure $HClO_3$ die Gruppe ClO_3 einwertig, in der Schwefelsäure H_2SO_4 die Gruppe SO_4 zweiwertig usw.

Die Atome der Elemente u. gewisser Atomgruppen sind unter Umständen (im Ionenzustande, s. Theorie der Ionen) elektrisch geladen und zwar derart, daß die Elektrizitätsmenge für jedes Äquivalentgew. eine gleich große ist, also ein zweiwertiges Atom die doppelte Elektrizitätsmenge bindet, wie ein einwertiges usw.; daher sind die Äquivalentgew. von Bedeutung in der Elektrochemie.

4. Allotropie u. Isomerie.

Stets zeigen Stoffe von versch. chem. Zusammensetzung auch versch. Eigensch., hingegen können Stoffe von ganz gleicher Zusammensetzung ganz versch. Eigensch. besitzen.

Die Fähigkeit mancher fester Elemente, in Formen (allotropischen Modif.) aufzutreten, welche sich chem. u. physik. so verschieden verhalten, daß man glauben könnte ganz versch. Stoffe vor sich zu haben, heißt Allotropie (*ἀλλοτρόπος* anders beschaffen); dieselbe ist darauf zurückzuführen, daß die Mol. der betr. Modif. der Elemente die Atome in versch. Anzahl enthalten, wobei aber zugleich auch die Energieverhältnisse im Mol. von Einfluß sein können.

Z. B. tritt der Sauerstoff in einer geruchlosen, erst bei höherer Temp. oxydierenden, sowie in einer riechenden, schon bei gew. Temp. energisch oxydierenden Modif. auf; Kohlenstoff ist in drei ganz versch. Modif., als Diamant, Graphit, Kohle bekannt usw.

Sowohl einzelne Atome als aus versch. Elementen bestehende Atomgruppen, welche beide für sich frei nicht existenzfähig sind, können mit bestimmten Elektrizitätsmengen verbunden frei auftreten, wenn ihre Verb. in Wasser gelöst werden u. dann ebenfalls ganz andere Eigensch. zeigen, wie unter anderen Umständen (Ionenallotropie u. Ionenisomerie, s. Ionentheorie).

Die Fähigkeit von qualitativ u. quantitativ ganz gleich zusammengesetzten Verb., in mehreren Modif. aufzutreten, welche ganz versch. chem. u. physik.

Digitized by Google

Eigensch. zeigen, heißt Isomerie (ἴσος gleich, μέρος Teil); dieselbe kommt bei festen, flüssigen u. gasförmigen Verb. vor u. ist entweder darauf zurückzuführen, daß die Mol.-Gew. der betr. Verb. ein ganzes Vielfaches voneinander sind oder daß die betr. Verb. bei gleichem Mol.-Gew. eine versch. Struktur, d. h. eine versch. Anordnung der Atome im Mol., besitzen, was dadurch bewiesen wird, daß sie bei chem. Eingriffen ganz versch. Atome oder Atomgruppen abspalten oder gegen andere austauschen.

Die Valenztheorie gestattet jede mögliche Atomverkettung zu berechnen, aber die Schwierigkeit der Berechnung wächst mit der Anzahl der Atome im Mol. u. der Verschiedenheit derselben. Dies ist namentlich bei den Kohlenstoffverb. der Fall, wo sich außerdem noch für manche Verb. mehr versch. Strukturformeln aufstellen lassen, als Isomere dargestellt werden konnten, was entweder auf der Unbeständigkeit dieser Isomeren (s. Tautomerie) oder auf der Schwierigkeit der Darstellung oder Trennung der Isomeren beruht (z. B. der Darstellung der für die Formel $C_{18}H_{28}$ möglichen 802 Isomeren, s. S. 48) oder wo mehr Isomere bekannt sind als die Strukturtheorie voraussieht, welches Verhalten durch die Stereochemie erklärt wird.

a. Isomerie im weiteren Sinne

gew. Polymerie genannt, wird bedingt durch versch. Molekulargröße. Verb. von versch. chem. u. physik. Eigenschaften, welche bei gleicher proz. Zusammensetzung aus denselben Elementen ein versch. Mol.-Gew. besitzen, heißen polymere.

Z. B.

NO_2, Stickstoffdioxyd.	N_2O_4. Stickstofftetroxyd.	ClO_2, Chlordioxyd.	Cl_2O_4, Chlortetroxyd.
CH_2O, Formaldehyd.	$C_2H_4O_2$, Essigsäure.	$C_3H_6O_3$, Milchsäure.	$C_6H_{12}O_6$, Traubenzucker.
C_2H_4, Äthylen.	C_3H_6, Propylen.	C_4H_8, Butylen.	C_5H_{10}. Pentylen.

b. Isomerie im engeren Sinne

gew. nur Isomerie, seltener Metamerie genannt, wird bedingt durch versch. Anordnung der Atome im Moleküle bei gleicher Molekulargröße.

Verb. von versch. chem. u. physik. Eigensch., welche bei gleicher proz. Zusammensetzung aus denselben Elementen auch gleiche Mol.-Gew. besitzen, heißen isomere.

Die Atome bilden die Bausteine, aus denen das Gebäude des Mol. errichtet wird; wie man aus derselben Anzahl von Bausteinen

Digitized by Google

zwei ganz versch. Gebäude errichten kann, so läßt sich als Folge der versch. Anordnung der Atome im Mol. die Existenz von Verb. voraussehen, welche, trotzdem sie aus gleichviel Atomen der gleichen Elemente bestehen, dennoch versch. chem. und physik. Eigensch. zeigen werden.

Diese Isomerien sind fast ausschließlich bei den Kohlenstoffverb. bekannt (von anorg. Isomerien ist die der Zinnsäuren H_2SnO_3 u. H_4SnO_4 zu erwähnen, welche beide in zwei versch. Modif. auftreten, s. ferner Stereoisomerie) u. ist bei der theoretischen Aufstellung aller möglichen Strukturformeln einer C-Verb. nicht nur auf die möglichen versch. Verkettungen der C-Atome untereinander, sondern auch auf die Stellung der mit den C-Atomen verbundenen Atome anderer Elemente Rücksicht zu nehmen.

Bei Betrachtung der versch. möglichen Verkettungen der C-Atome in den Verb. mit einer offenen Kette (in den aliphatischen Verb.) ergeben sich folgende Isomerien (Kettenisomerien) für gesättigte Verb., wenn man die an die C-Atome gebundenen anderen Atome als gleichwertig, z. B. aus H bestehend, annimmt:

In den Verb. Methan CH_4, Äthan $H_3C{-}CH_3$, Propan $H_3C{-}CH_2{-}CH_3$ sind keine versch. Verkettung der C-Atome möglich, hingegen für Butan C_4H_{10} schon zwei, nämlich

$$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 \text{ u. } CH_3{-}CH{<}\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix};$$

beim Pentan C_5H_{12} sind schon drei versch. Verkettungen möglich

$$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 \qquad H_3C \quad CH_3$$
$$CH_3{-}CH_2{-}CH{<}\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} \quad \text{u.} \quad >C< .$$
$$H_3C \quad CH_3$$

Bei den höheren Gliedern der Kohlenwasserstoffe dieser Reihe C_nN_{2n+2} steigt die Zahl der möglichen Isomerien, nach dem Gesetze der Permutation berechnet, sehr rasch, so daß schließlich eine Darst. bzw. Trennung dieser Isomeren unmöglich wird.

Anzahl der C-Atome:	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.	13.
Mögliche Anzahl der Kohlenwasserstoffe	5.	9.	18.	35.	75.	159.	355.	802.

C-Verb. mit unverzweigten C-Ketten heißen normale.

Bei Betrachtung der Stellung der mit den C-Atomen verbundenen anderen Atome in aliph. Verb. ergeben sich folgende Isomerien (Ortsisomerien), wenn man die an die C-Atome gebundenen gleichartigen

Digitized by Google

Atome, z. B. die Wasserstoffatome durch andere Atome*) entspr. deren Wertigkeit ganz oder teilweise ersetzt.

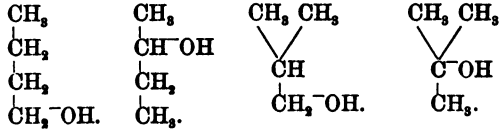
Substituiert man z. B. in den Verb. CH_4 oder C_2H_6 H-Atome durch andere einwertige Atome, so ist z. B. bei CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$, $ClH_2C{-}CH_3$ (s. jedoch Stereoisomerie, S. 57), nur je eine Anordnung der Atome möglich, bei Verb. wie $C_2H_4Cl_2$ hingegen schon zwei, nämlich

$$H_3C{-}CHCl_2 \text{ u. } ClH_2C{-}CH_2Cl$$

u. bei $H_3C{-}CH_2{-}CH_3$ (S. 48) sind schon bei der Substitution nur eines H-Atoms durch ein anderes Atom 2 isomere Verb. ableitbar u. auch bekannt, nämlich:

$$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}Cl \text{ u. } CH_3{-}CHCl{-}CH_3.$$

Vorstehend ergab sich, daß 2 Verb. C_4H_{10} möglich sind; substituiert man in denselben nur 1 H-Atom, so sind schon 4 isomere Verb. möglich, z. B. durch Eintritt von einer HO-Gruppe für 1 H-Atom 4 Butylalkohole:



Bei ungesättigten aliph. Verb. ist die Anzahl der möglichen Isomerien noch größer als bei gesättigten, da außer der Substitution an verschiedenen Orten auch noch die mehrfache Bindung der C-Atome an verschiedenen Orten stattfinden kann, z. B. $H_3C{-}CH{=}CH(OH)$ u. $H_3C{-}C(OH){=}CH_2$.

Um die Stellung bestimmter Atome oder Radikale im Moleküle anzugeben, bezeichnet man z. B. das endständige C-Atom der Säuren sowie der Seitenketten cyklischer Verb. mit ω oder 1, das daran gebundene mit α oder 2 usw., bei den übrigen Verb. das endständige C-Atom mit α oder 1 usw.

Dementsprechend unterscheidet man z. B.

$CH_3{-}CHJ{-}COOH$, α-Jodpropionsäure — $CH_2J{-}CH_2{-}COOH$, β-Jodpropionsäure

$CH_3{-}CH(OH){-}CH(CH_3){-}COOH$, α-Methyl-β-Oxybuttersäure — $CH_2(OH){-}CH_2{-}CH_2{-}COOH$, γ-Oxybuttersäure

$CH_3{-}CH_2{-}CCl_3$, α-Trichlorpropan — $CH_3{-}CCl_2{-}CH_2Cl$, $\alpha\beta\beta$-Trichlorpropan — $CH_2Cl{-}CHCl{-}CH_2Cl$, $\alpha\beta\gamma$-Trichlorpropan

*) Der Ausdruck „Atom" ist in diesem Kapitel stets zu vervollständigen in „Atom oder Atomgruppe", wenn es sich um Substitution handelt.

Digitized by Google

Sind die an die C-Atome gebundenen anderen Atome nicht nur zweierlei Art, so wachsen mit der Zahl der verschiedenartigen Atome die möglichen Isomerien noch rascher; z. B. sind, wenn in C_3H_8 die 8 H-Atome durch 8 verschiedenartige Atome ersetzt werden, schon über 100 Isomere möglich.

Durch Anlagerung anderer Atome innerhalb der C-Ketten selbst ergeben sich weitere Isomerien, z. B. für C_2H_6O die beiden Isomerien $H_3C{-}O{-}CH_3$ u. $(HO)H_2C{-}CH_3$.

Bei Betrachtung der versch. möglichen Isomerien für C-Verb. mit einer ringförmig geschlossenen Atomkette (in den cyklischen Verb.) ergeben sich Isomerien durch versch. Anordnung der C-Atome in Ringe (Ringisomerien) selbst nur dann, wenn in demselben sich auch noch ein oder mehrere andere Atome befinden (s. S. 44), die übrigen Isomerien sind Ortsisomerien (s. S. 43).

Unter den Ortsisomerien sind vor allem diejenigen zu erwähnen, welche sich ausschließlich durch Annahme einer ringförmigen Verkettung der C-Atome erklären, bzw. durch diese Annahme voraussehen lassen.

Im nachstehenden werden die Isomerien in bezug auf Benzol, C_6H_6, erörtert, da sich alle Isomerien der sechsgliedrigen Atomringe durch Substitution aus Benzol ableiten lassen u. die Isomerien der Verb. mit weniger wie 6 Atomen im Ring den vorerwähnten sehr ähnlich sind.

Der bei der Substitution restierende Teil des Benzolmol. heißt Benzolkern.

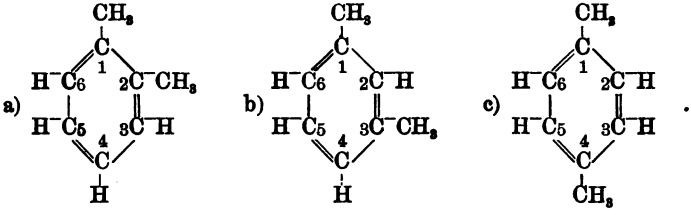
Wird im Benzolmol. irgend eines seiner H-Atome durch ein anderes einwertiges Atom ersetzt, so kann jede so entstehende Verb. nur in je einer Modif. existieren; es gibt nur ein Chlorbenzol, C_6H_5Cl, ein Methylbenzol $C_6H_5(CH_3)$, usw., die 6 H-Atome des Benzols sind also in bezug auf ihre gegenseitige Stellung von geichem Werte.

Werden hingegen 2 H-Atome des Benzolmol. durch zwei andere unter sich gleiche oder versch. einwertige Atome vertreten, so lassen sich schon drei isomere Verb. voraussehen, welche auch fast stets dargestellt sind. Sind z. B. für 2 H-Atome zwei einwertige CH_3-(Methyl-)Gruppen eingetreten, so können dieselben, wenn man sich die C-Atome, wie nachstehend, mit 1—6 numeriert denkt, nur folgende versch. Stellungen ein-

Digitized by Google

nehmen: a) 1:2, b) 1:3, c) 1:4, da 1:6 mit der Stellung a, 1:5 mit der Stellung b zusammenfällt; man nennt diese Isomerien Kernisomerien und unterscheidet die betr. Verb. als

Ortho- und Meta- und Paraverb.



In der Orthoverb. sind demnach 2 benachbarte H-Atome des Ringmoleküls (Stellung 1:2 oder 1:6) substituiert.

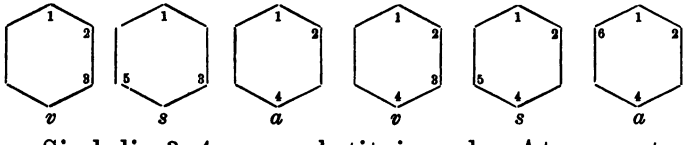
In der Metaverb. ist zwischen den 2 substituierten H-Atomen (Stellung 1:3 oder 1:5) noch 1 H-Atom vorhanden.

In der Paraverb. sind zwischen den 2 substituierten H-Atomen (Stellung 1:4 oder 2:5 oder 3:6) noch 2 H-Atome vorhanden, es sind also 2 einander gegenüberliegende H-Atome substituiert.

Man benennt diese Ortsisomerien, indem man vor die chem. Formeln o-, m-, p- oder 1·2-, 1·3-, 1·4- setzt, z. B. bedeutet p-$C_6H_4(CH_3)_2$ oder 1·4-$C_6H_4(CH_3)_2$ Paradimethylbenzol.

Werden im Benzolmol. drei oder vier H-Atome durch andere unter sich gleichartige Atome ersetzt, so sind ebenfalls drei Isomere möglich; bei fünf- u. sechsfach substituiertem Benzolmol. ist nur je eine Modif. möglich; es gibt nur ein Pentachlorbenzol, C_6HCl_5, nur ein Hexachlorbenzol, C_6Cl_6, wie ja auch nur ein Monochlorbenzol, C_6H_5Cl u. ein Benzol, C_6H_6, möglich ist.

Die Isomerien der Tri- u. Tetrasubstitutionsprodukte bezeichnet man mit *v*- (vicinus, benachbart), *s*- (symmetrisch), *a*- (asymmetrisch), wie aus nachfolgenden Figuren, mit welchen der Benzolring gewöhnlich bezeichnet wird (S. 43), ersichtlich ist.

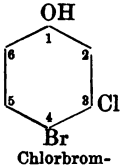


Sind die 3, 4 usw. substituierenden Atome unter sich ungleich, so ist die Zahl der möglichen Isomerien eine

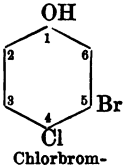
Digitized by Google

noch größere; z. B. entsprechen der Formel $C_6H_3(X)_2(Y)$ sechs Isomere, der Formel $C_6H_3(X)(Y)(Z)$ zehn Isomere.

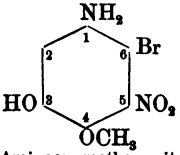
Hier werden zur Bezeichnung, ebenso wie für die entspr. Biderivate (S. 51), die C-Atome des Benzolkerns von 1 bis 6 numeriert u. erhält die Stelle 1 diejenige Gruppe, in welcher das mit dem Kern direkt verbundene Atom das kleinste Atomgewicht hat; die übrigen substituierenden Gruppen nennt man in der Reihenfolge weiter, daß man den steigenden Atomgewichten der mit dem Kern direkt verbundenen Atome folgt; sind zwei gleiche Atome mit dem Kern verbunden, so zieht man die übrigen Atome der Gruppe in Betracht, u. zwar nach ihrem Atomgewichte; bei mehreren C-haltigen Seitenketten erhält die, welche die geringste Vermehrung des Mol.-Gew. bewirkt, die erste Stelle; z. B.



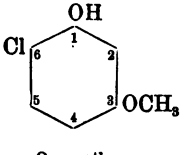
Chlorbrom-phenol 1.3.4.



Chlorbrom-phenol 1.4.5.

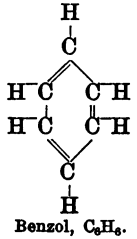


Aminooxymethoxynitro-brombenzol 1.3.4.5.6.

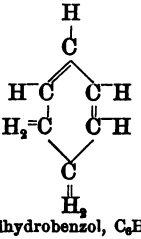


Oxymethoxy-chlorbenzol 1.3.6.

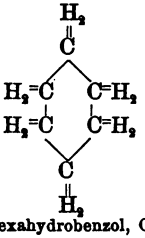
An das Benzolmol. u. seine Derivate können sich direkt noch einwertige Atome anlagern, allein nicht mehr wie sechs; hierbei bleibt der Benzolring geschlossen, u. es gehen nur die doppelten Bindungen der C-Atome ganz oder teilweise in einfache über, z. B.



Benzol, C_6H_6.



Dihydrobenzol, C_6H_8.



Hexahydrobenzol, C_6H_{12}.

Bei diesen Additionsprodukten ist die Zahl der möglichen Isomerien noch größer, wie bei den Substitutionsprodukten, sobald, wie im Dihydrobenzol, die gegenseitige Stellung der noch vorhandenen Doppelbindungen der C-Atome im Ringe in Betracht kommt.

Um die Orte der noch vorhandenen Doppelbindungen zu bezeichnen, wird der Formel oder dem Namen der Substanz ein Δ mit der Zahl des C-Atoms, von welchem die Doppelbindung ausgeht, vorangesetzt; z. B. $\Delta 2.6\text{-}C_6H_6 \cdot H_2$ oder $\Delta 2.6$-Dihydrobenzol hat die in obiger Formel angegebene Doppelbindung.

Weitere Isomerien (Seitenisomerien) entstehen,

Digitized by Google

indem in den Seitenketten des Atomringes versch. Substitution stattfindet,

z. B. $C_6H_5{-}CH_2{-}CH_2Cl$ u. $C_6H_5{-}CHCl{-}CH_3$,

bzw. indem die Substituenten selbst Isomere sind.

Z. B. können durch Ersatz eines H-Atoms im Benzolmol. durch die einwert. Gruppe C_4H_9 der beiden isomeren Butane C_4H_{10} (S. 48) schon 2 isomere Butylbenzole $C_6H_5{-}C_4H_9$ entstehen, nämlich

$$C_6H_5{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 \quad \text{u.} \quad C_6H_5{-}CH_2{-}CH{<}\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix},$$

und durch Substitution von 2 H-Atomen durch C_4H_9 können aus den beiden isomeren Dibutylenbenzolen $C_6H_4(C_4H_9)_2$ die 6 entspr. o-, m-, p-Verb. entstehen. Über die Bezeichnung der C-Atome isomerer Seitenketten durch Zahlen oder griechische Buchstaben s. S. 49.

Ferner können Isomerien (gemischte Isomerien) dadurch entstehen, daß die Substitution einerseits im Benzolring, anderseits in der Seitenkette erfolgt.

Durch Ersatz nur eines H-Atoms im Ringmol. oder in der Seitenkette können so schon 2 Isomere entstehen, z. B.

$C_6H_4(Cl)(CH_3)$ u. $C_6H_5(CH_2Cl)$,

wobei für die erstere Verb. 3 Kernisomere (die o-, m-, p-Verb.) existieren müssen.

Durch Ersatz von 2 H-Atomen im Ringmol. oder in der Seitenkette steigen diese Isomerien schon auf drei, z. B.

$C_6H_3(Cl)(Cl)(CH_3)$ u. $C_6H_5(CHCl_2)$ u. $C_6H_4(Cl)(CH_2Cl)$,

wobei für die erste Verb. sechs Kernisomere, für die dritte Verb. 2 Kernisomere, also im ganzen 10 Isomere existieren müssen.

Substitution im Benzolringe wird auch mit Endo-, Substitution in der Seitenkette mit Exo- bezeichnet, z. B. $C_6H_4Cl{-}CH_3$ Endochlortoluol, $C_6H_5{-}CH_2Cl$ Exochlortoluol; ω- bedeutet Substitution am letzten C-Atome der Seitenkette (z. B. $C_6H_5{-}CH_2{-}CH_2Cl$ ω-Chloräthylbenzol, von welchem aus dann mit α-, β- usw. weitergezählt wird, z. B. $C_6H_5{-}CH_2{-}CHCl{-}CH_3$ α-Chlorpropylbenzol).

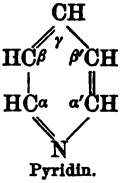
Isomerien, welche durch Eintritt anderer mehrwertiger Atome an Stelle von C-Atomen im Ring selbst entstehen (Ringisomerien), sind von der Anzahl der eintretenden anderen Atome und von der möglichen Stellung derselben zu den C-Atomen bedingt.

Man kann diese Verb. (die heterocyklischen Verb.) als Benzol betrachten, in dem ein oder mehrere C-Atome oder CH-Gruppen durch die betr. anderen Atome vertreten sind.

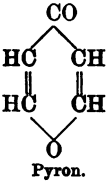
Beim Pyridin sind drei isomere Monoderivate möglich, je nachdem die Substitution näher oder entfernter vom N-Atom erfolgt; dieselben werden als α-, β-, γ-Pyridine be-

Digitized by Google

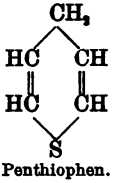
zeichnet; Biderivate sind sechs möglich, welche als $\alpha\alpha'$-, $\alpha\beta$-, $\alpha\gamma$-, $\alpha\beta'$-, $\beta\gamma$-, $\beta\beta'$-Pyridine bezeichnet werden; Biderivate mit zwei versch. Substituenten sind bereits zehn möglich.



Pyridin.



Pyron.



Penthiophen.

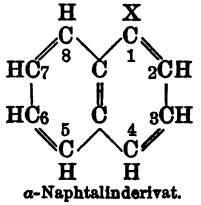
Für Pyron u. Penthiophen selbst sind, abgesehen von deren isomeren Derivaten, schon drei isomere Modif. möglich, je nachdem die beiden ungleichartigen Ringglieder O u. CO bzw. S u. CH_2 nebeneinander oder entfernter voneinander gelagert sind; man bezeichnet dieselben als α-, β-, γ-Verb. u. entsprechen demnach die vorstehend angeführten Formeln den γ-Verbindungen.

Heterocyklische Verb. können mit cyklischen Verb. isomer sein, welche die betr. Atome in der Seitenkette enthalten, z. B.

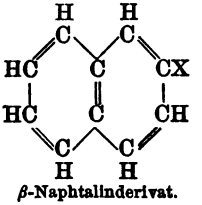
$C_6H_5(NH_2)$ Amidobenzol u. $C_5H_4(CH_3)N$ Methylpyridin.

Auch heterocyklische Verb. mit 5 Atomen im Ring sind bekannt, bei denen die Isomerien u. deren Bezeichnungen den vorerwähnten mit 6 Atomen im Ring entsprechen.

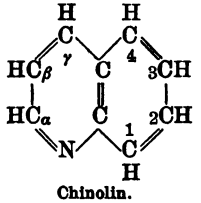
Isomerien bei aus mehreren Atomringen mit gemeinsamen C-Atomen gebildeten Verb. (den kondensierten Verb.) werden, abgesehen von den Orts- u. Kernisomerien, auch durch die Stellung der Substituenten zu den gemeinsamen C-Atomen bedingt.



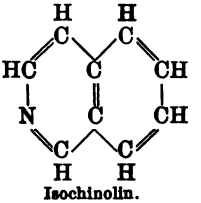
α-Naphtalinderivat.



β-Naphtalinderivat.



Chinolin.



Isochinolin.

Die kond. Verb. Naphtalin kann schon zwei isomere

Digitized by Google

Monoderivate liefern, je nachdem der Substituent (X) neben oder entfernter von den beiden gemeinsamen (wasserstofffreien) C-Atomen eintritt, u. werden diese Isomerien als α- u. β-Verb. unterschieden.

Werden 2 H-Atome durch den gleichen Substituenten ersetzt, so gibt es bereits zehn Isomere, nämlich, wenn man wie in der Figur numeriert: 1:2; 1:3; 1:4; 1:5; 1:6; 1:7; 1:8; 2:3; 2:6; 2:7; hingegen ist identisch 2:4 u. 1:3; 2:5 u. 1:6; 2:8 u. 1:7; sind beide Substituenten ungleich, so wird die Zahl der Isomerien noch größer.

Die kond. Verb. Chinolin kann selbst schon in zwei Modif. als Chinolin u. als Isochinolin auftreten, je nachdem das N-Atom sich neben einem der H-freien C-Atome oder davon entfernter befindet (S. 54). Ferner sind schon sieben isomere Monochinolinderivate möglich. Die substituierbaren H-Atome im Benzolring werden als 1, 2, 3, 4 oder ortho, meta-, para-, ana-, im Pyridinring als α-, β-, γ- bezeichnet (S. 54).

Durch weitere Kombinationen der vorstehend beschriebenen, wichtigsten Isomerien der C-Verb. erhält man leicht einen Überblick über weitere, noch mögliche Isomerien derselben.

c. Tautomerie

(*ταὐτό* dasselbe) oder Pseudomerie (*ψευδής* täuschend) heißt die Eigenschaft mancher flüssiger oder gelöster Verb., so zu reagieren, daß man für dieselben zwei versch. Strukturformeln annehmen kann.

Z. B. reagiert die Blausäure sowohl im Sinne der Formel $N{\equiv}C{-}H$ als $C{\equiv}N{-}H$, Cyansäure als $N{\equiv}C{-}OH$ u. $O{=}C{=}N{-}H$; Tautomerien kommen ferner bei schwefliger Säure, Ketonsäuren, Harnstoffderivaten, Harnsäure, Amiden einbasischer Säuren, Isatin, Pyrazolonderivaten usw. vor u. erklären den Grund, warum für viele Verb. nicht die theoretisch möglichen Isomerien bekannt sind.

Tautomerie ist darauf zurückzuführen, daß beim Lösen der festen Verb. ein Teil der Mol. derselben sich in die nach der Strukturtheorie mögliche zweite Isomerie (die Pseudoform) umlagert, welche aber so labiler Art ist, daß sie sich nicht oder nur sehr schwer isolieren läßt, so daß im festen Zustande nur die stabile Form existieren kann.

Manche Tautomerie kann auch darauf beruhen, daß die gelösten oder flüssigen Verb. Gemische der beiden Isomeren sind, die sich in fortwährender, gegenseitiger Umwandlung befinden.

Jedenfalls sind die betr. gelösten oder flüssigen Isomerien im Gleichgewichtszustande vorhanden, der schon durch geringe Eingriffe im Sinne der einen oder anderen Formel verschoben werden kann. Als Desmotropie (*δεσμός* Bindung, *τρόπος* Wendung) werden gewisse Arten von Tautomerie bezeichnet.

Digitized by Google

d. Physikalische Isomerie

heißt die Eigensch. mancher isomerer Verb. im chem. Verhalten ganz oder nahezu ganz übereinzustimmen, hiergegen im physik. Verhalten gewisse Verschiedenheiten zu zeigen.

Die eine Art von physik. Isomerie ist nicht auf den inneren Bau der Mol., sondern auf die versch. Gruppierung der Mol. selbst zurückzuführen, da sie nur bei festen Stoffen auftritt, so z. B. das Kristallisieren ein u. derselben Substanz in mehreren Kristallformen (s. Polymorphie), die Eigensch. gewisser Verb., nur im festen Zustande den polar. Lichtstrahl versch. abzulenken, welche im flüssigen oder gelösten Zustande der betr. Verb., also bei Verschiebung der Mol., verschwindet (S. 60).

Solche Verb. z. B. Bergkristall, Zinnober, Salze der Chlor-, Brom- und Überjodsäure treten in enantiomorphen Kristallen auf, die, je nachdem sie rechts oder links den polarisierten Lichtstrahl ablenken, gewisse Flächen rechts oder links besitzen (s. S. 59).

Die zweite Art von physik. Isomerie kann nur auf versch. Anordnung der Atome im Mol. beruhen, so z. B. die optische Isomerie, d. h. die Eigensch. gewisser isomerer Verb., im geschmolzenen oder gelösten Zustande, also bei einer Verschiebbarkeit der Mol., den polar. Lichtstrahl gleichstark nach rechts oder nach links abzulenken, ferner die Fähigkeit gewisser optisch inaktiver, ungesättigter, isomerer Verb., in allen ihren physik. und in gewissen chem. Eigenschaften verschieden zu sein.

Stoffe, welche im gelösten oder flüssigen Zustande optisch aktiv sind, verlieren diese Eigensch., mit Ausnahme einiger weniger Stoffe, wenn sie in den festen Zustand übergehen.

5. Stereoisomerie.

Die vorerwähnte zweite Art der physik. Isomerie, welche den betr. Verb. auch nach ihrer Verflüssigung oder Lösung erhalten bleibt, läßt sich durch die Struktur- oder Konstitutionsformeln (S. 41) nicht erklären, da bei der Schreibweise der Formeln in einer Ebene für die betr. isomeren Verb. keine Verschiedenheit der Struktur hervortritt, während sich eine Verschiedenheit im Aufbau der betr. Mol. sofort zu erkennen gibt, wenn man eine den Tatsachen mehr entspr.

Digitized by Google

räumliche, also dreidimensionale Anordnung der Atome im Mol. annimmt, wie S. 58 angegeben.

Man nennt solche Verb., deren Isomerie sich nur durch die Annahme einer versch. räumlichen Anordnung der Atome im Moleküle erklären läßt, „stereoisomere" (*στερεόν*, fester Körper) u. diese Isomerie „Stereo- oder Raumisomerie", die betr. Formeln „stereochemische Formeln" u. spricht statt von der Konstitution oder Struktur von der „Konfiguration der Moleküle".

Auch die Konfiguration der Stoffe ist oft ein sehr labiles Gebilde (S. 55), denn zeitweilen können schon Änderungen der Temp., der Lösungsmittel oder der Konzentration der Lös. gewisse physik. Eigensch. der betr. Stoffe ändern, z. B. kann Äpfelsäure je nach den vorerwähnten Verhältnissen optisch inaktiv oder rechts oder links aktiv auftreten.

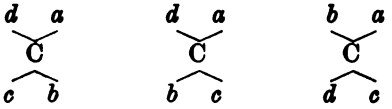
Die Konfiguration der Mol. kommt namentlich bei gewissen Isomerien der C-Verb. in Betracht, jedoch auch bei gewissen anorg. u. org. Verb. des Stickstoffs, org. Verb. des Schwefels, Selens u. Zinns sowie bei den komplexen Salzen des Kobalts u. Platins hat man stereochemische Anschauungen zur Erklärung der betr. Isomerien nötig.

Die Struktur- oder Konstitutionsformeln stehen sogar mit manchen Tatsachen im Widerspruch. Z. B. wären bei Annahme der Lagerung der vier Valenzen des Kohlenstoffs in einer Ebene von allen Verb. der Formel $C\,a_2\,b_2$, wobei *a* u. *b* einwertige, verschiedenartige Gruppen*) bedeuten, je 2 Strukturisomere möglich, indem nämlich *a* u. *b* einmal benachbart, einmal getrennt liegen können:

während in Wirklichkeit nur je eine solche Verbindung, z. B. nur ein Methylenchlorid, CH_2Cl_2, bekannt ist und auch nichts auf die Existenz zweier Isomeren hinweist; von allen Verb. der Formel C *a b c d* müßten dementspr. je 3 Strukturisomere existieren, nämlich

*) Der Ausdruck „eine Gruppe" ist in diesem Kapitel stets zu vervollständigen in „ein Atom oder eine Atomgruppe".

Digitized by Google



während in Wirklichkeit nur 2 Strukturisomere bekannt sind, z. B. nur zwei Chlorbromjodmethane, CHClBrJ.

Bei Annahme der von Le Bel und van't Hoff begründeten Theorie einer räumlichen Gestaltung der C-Verbindungen verschwinden solche Widersprüche u. es lassen sich für alle Isomerien Formeln aufstellen.

Diese Theorie beruht auf der Annahme, daß die vier Valenzen jedes C-Atoms in dem dasselbe umgebenden Raume, entspr. der Gleichwertigkeit der vier Valenzen, derartig vollkommen gleichartig verteilt sind, daß die Richtung jeder einzelnen Valenz mit der Richtung jeder anderen den gleichen Winkel bildet, was man sich am besten vorstellt, wenn man sich das C-Atom derart in der Mitte eines Tetraeders schwebend denkt, daß seine vier Valenzen nach den vier Ecken des Tetraeders gerichtet sind.

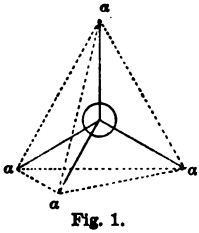


Fig. 1.

a. Isomerien bei gesättigten C-Verbindungen.

α. Werden im Mol. C *a a a a* einer Verb. mit einem C-Atom allmählich die drei gleichartigen Gruppen *a* durch ungleichartige ersetzt, so ergeben sich die folgenden möglichen Isomerien:

Tritt eine Gruppe *b* oder noch eine weitere *c* an Stelle von einer bzw. zwei Gruppen *a* ein

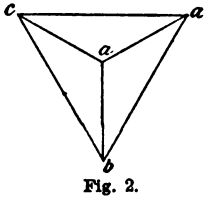


Fig. 2.

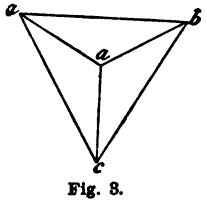


Fig. 3.

so ist nur eine Konfiguration denkbar, da beide Bilder stets durch irgend eine Drehung zur Deckung gebracht werden

Digitized by Google

können, so daß es ganz gleichgültig ist, an welcher Ecke des Tetraeders die Substitution stattfindet (Fig. 2 u. 3).

Mono- u. Disubstitutionsprodukte des Methans können demnach, der Erfahrung entsprechend, nur in einer Modifikation auftreten (s. S. 57).

Tritt nochmals an Stelle einer Gruppe *a* eine von *a*, *b*, *c* verschiedene Gruppe *d* ein, so entsteht ein asymmetrisches C-Atom, d.h. ein mit vier versch. Gruppen verbundenes C-Atom, das in zwei versch. Konfigurationen möglich ist, je nachdem die in Figur rechts- oder linksstehende Gruppe *a* durch *d* substituiert wird, welche beide durch keine Drehung zur Deckung zu bringen sind u. sich wie Bild u. Spiegelbild zueinander verhalten.

Denkt man sich nämlich an der Bindestelle der Gruppe *a* stehend, so muß man sich, um von *b* über *c* nach *d* zu gelangen, auf der Peripherie des durch die drei entsprechenden

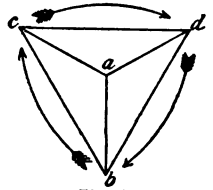


Fig. 4.

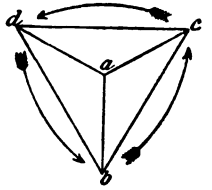


Fig. 5.

Bindestellen gelegten Kreises einmal in der Richtung des Uhrzeigers (Fig. 4), das andere Mal aber in entgegengesetzter Richtung bewegen (Fig. 5).

Beide Systeme sind nicht identisch, sie verhalten sich zueinander wie ein Gegenstand und dessen Spiegelbild, und viele diesem Systeme entspr. Verb. zeigen Enantiomorphie (*ἐναντίος* entgegengesetzt), d.h. sie kristallisieren auch in zwei versch. Formen, die einander nicht kongruent, sondern symmetrisch sind, die sich also wie Bild- u. Spiegelbild zueinander verhalten u. enantiomorphe Krist. heißen; ferner können solche Verb., da sie ein asym. C-Atom besitzen, optisch aktiv auftreten (S. 100) u. es wird sich diese Eigensch. bei Anordnung der Atome wie in Fig. 4 in entgegengesetzter Weise zeigen, als wie bei Anordnung der Atome in Fig. 5.

In der Tat sind die isomeren Verb. mit asym. C-Atomen

Digitized by Google

in ihrem chem. und meist auch in ihrem physik. Verhalten identisch, mit Ausnahme ihres optischen Verhaltens, indem von jeder Verb. mit einem asym. C-Atome eine den polar. Lichtstrahl nach rechts u. eine denselben nach links drehende Modif. bekannt ist. Diese Isomerie heißt optische oder Spiegelbildisomerie, da solche Verb., wenn sie kristallisieren, auch Enantiomorphie zeigen (s. S. 59), und zwar haben die Kristalle gewisse Flächen, welche bei der einen Modif. sich rechts, bei der anderen Modif. sich links befinden, wenn man die Kristalle einander parallel gestellt betrachtet. Innerhalb der optisch aktiven Verb., welche die Aktivität beim Flüssigwerden verlieren, müssen die Mol. in den Kristallen schraubenförmig angeordnet, u. zwar in der einen Art der Krist. ebenso nach rechts gewunden sein wie in den anderen nach links.

Bei den im flüssigen Zustande optisch aktiven Verb. muß man, da hier die Mol. beweglich sind, annehmen, daß eine solche Anordnung der Atome im Mol. vorhanden ist u. so dem eintretenden Lichtstrahl der Weg entweder in einer linksdrehenden Richtung bei Anordnung der Atome oder Atomgruppen wie in Fig. 4 oder in einer rechtsdrehenden Richtung bei Anordnung der Atome wie in Fig. 5 angewiesen wird.

β. Bei Verb., welche im Mol. aus zwei oder mehr C-Atomen bestehen, berühren sich die den C-Atomen entspr. Tetraeder in einem gemeinschaftlichen Endpunkte; solche Verb. können nicht nur opt., sondern auch in anderen physik. Eigensch., ja sogar in geringem Grade chem. versch. sein. Um bei dieser Konfiguration in jedem Falle die Anzahl der möglichen Isomeren zu bestimmen, muß angenommen werden, daß die beiden Tetraeder fortwährend um die ihnen gemeinsame Axe in der gleichen oder entgegengesetzten Richtung rotieren, eine Annahme, welche den Anschauungen, daß eine Bewegung der Atome im Molekül vorhanden sein muß, entspricht.

Bei starrer Verb. zweier C-Tetraeder müßten schon für Verb. ohne asym. C-Atom (S. 59), wie z. B. für $C_2\, a_4\, b_2$, drei Isomerien möglich sein, nämlich

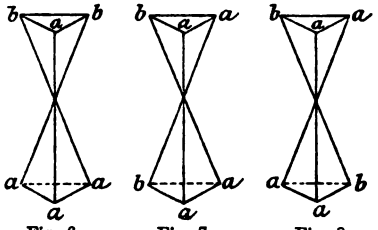
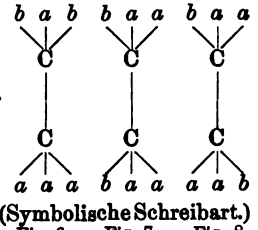


Fig. 6. Fig. 7. Fig. 8.

oder



(Symbolische Schreibart.)
Fig. 6. Fig. 7. Fig. 8.

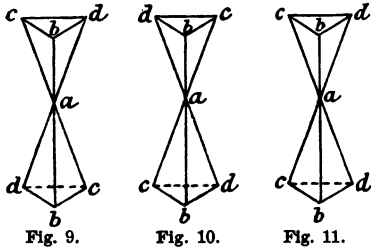
Digitized by Google

Infolge der Rotationsfähigkeit der beiden C-Tetraeder um ihre Achse stellen aber die Konfigurationen 7 u. 8 keine Isomerien, sondern nur versch. Bewegungsphasen dar u. lassen sich durch Drehung in gleiche Lage bringen. Es sind also nur zwei Verb. $C_2\, a_4\, b_2$ möglich; da sich ferner aus allen chem. Tatsachen ergibt, daß sich auch die Atome innerhalb der Mol. beeinflussen, so wird die eine isomere Verb. $C_2\, a_4\, b_2$ jedenfalls eher die Konfiguration 8 als 7 haben, da sich dort versch. Gruppen gegenüberstehen. Unter solchen Umständen kann dann wegen der gegenseitigen Anziehung von *a* u. *b* die Rotation vollkommen aufgehoben sein. Unter Berücksichtigung dieser Verhältnisse sind folgende Isomerien möglich.

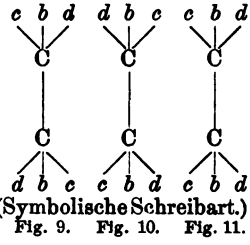
Sind in dem Mol. einer Verb. 2 asym. C-Atome vorhanden, u. die mit beiden C-Atomen verbundenen Gruppen unter sich gleich (d. h. wenn sie ein sog. sym. Mol. bilden, wie bei der Weinsäure, HOOC–(HO)HC–CH(OH)–COOH), so gibt es außer den beiden entgegengesetzt optisch aktiven (z. B. der Rechts- u. Linksweinsäure) u. der aus deren Vereinigung hervorgehenden, inaktiven, spaltbaren Form (z. B. der Traubensäure) noch eine zweite inaktive Form (z. B. die Mesoweinsäure), welche sich nicht in die beiden aktiven Formen zerlegen läßt.

Über die Zerlegung der spaltbaren inaktiven Form s. S. 101.

Die inaktive, nichtspaltbare Form entsteht dadurch, daß im Mol. die Stellung der Atome an dem einen C-Atom eine rechtsdrehende, an dem anderen C-Atom, also in der anderen Hälfte des Mol., eine linksdrehende ist, wodurch demnach die Drehung im Mol. selbst aufgehoben, also die Verb. optisch inaktiv wird u.



oder



(Symbolische Schreibart.)

nicht in optisch aktive Modifikationen spaltbar sein kann, da ja dann ein Zerfall des Mol. stattfinden müßte. So ist z. B. in Fig. 11 von *a* aus betrachtet die Reihenfolge von *b*, *c*, *d* im oberen Tetraeder eine linksdrehende, im unteren Tetraeder, also in der unteren Hälfte des Mol., aber eine rechtsdrehende, während in Fig. 9, von *a* aus betrachtet, die Reihenfolge *b*, *c*, *d* in beiden Tetraedern eine linksdrehende, in Fig. 10 eine rechtsdrehende ist, entspr. den beiden entgegengesetzt optisch aktiven Modifikationen.

Sind in dem Mol. einer Verb. 2 asym. C-Atome vorhanden, welche zusammen sechs versch. Gruppen enthalten (also ein sog. asym. Mol. bilden), z. B. *cba*–C–C–*def*, so sind vier Isomerien möglich, nämlich

Digitized by Google

$$1)\ \frac{+A}{+B} \qquad 2)\ \frac{+A}{-B} \qquad 3)\ \frac{-A}{+B} \qquad 4)\ \frac{-A}{-B},$$

wobei *A* u. *B* die beiden Tetraeder u. + die Anordnung der Atome in Uhrzeigerrichtung, also rechtsdrehender Stellung, — die Anordnung der Atome in linksdrehender Stellung bezeichnet.

Außerdem sind noch zwei inaktive, spaltbare Gemische möglich, z. B. von 1 u. 4, 2 u. 3, nicht aber von 1 u. 2, 2 u. 4 (s. oben β.).

Sind in dem Mol. einer Verb. 3 asym. C-Atome vorhanden, welche zusammen 8 versch. Gruppen enthalten, z. B. *hgf*C–C*ab*–C*cde* (also ein sog. asym. Mol. bilden wie bei den Pentosen u. ihren entspr. Säuren), so sind 8 Isomere, bei 4 asym. C-Atomen in einem asym. Mol. (wie bei den Hexosen) 16 Isomere möglich, so daß sich überhaupt für jede Verb. mit *n* asym. C-Atomen 2^n Isomere voraussehen lassen, also z. B. für 4 asym. C-Atome $2^4 = 16$ Isomere, die sich ferner paarweise zu inaktiven spaltbaren Gemischen vereinigen.

Alle diese Isomeren sind opt. aktiv, da bei Gegenwart versch. Gruppen an den beiden asym. C-Atomen eine etwaige entgegengesetzte Drehung sich nicht gegenseitig vollkommen aufheben kann.

Sind in dem Mol. einer Verb. 3 u. mehr asym. C-Atome vorhanden, die an den asym. C-Atomen vorhandenen Gruppen aber unter sich gleich (also ein sog. sym. Mol. bilden), z. B. in den Trioxyglutarsäuren HOOC–(CH·OH)$_3$–COOH u. in den Hexiten HOOC–(CH·OH)$_4$–COOH, so ist die Anzahl der Isomeren (wie sich bereits S. 61 für zwei asym. C-Atome ergab) infolge der Rotation der C-Atome eine geringere, welche nur zum Teil opt. aktiv sind, zum Teil aber, infolge intramolekularer Kompensation (wie bei *a* Fig. 11), opt. inaktiv u. nicht spaltbar; außerdem sind noch inakt. spaltb. Gemische (razem. Modif., S. 101) möglich.

b. Isomerien bei ungesättigten C-Verbindungen.

In Verb. mit durch zwei Valenzen verketteten C-Atomen sind die diesen C-Atomen entspr. Tetraeder mit zwei Eckpunkten, also mit einer Kante, aneinander gebunden und kann daher keine Rotation der beiden Tetraeder um eine gemeinsame Achse stattfinden; es müssen deshalb auch die an jedes C-Atom gebundenen Atome oder Atomgruppen in ihren einmal fixierten Lagen verharren (s. Fig. 12 u. 13).

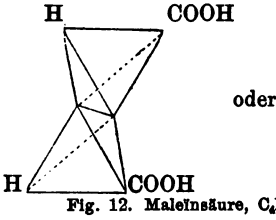


Fig. 12. Maleïnsäure, $C_4H_4O_4$.

Digitized by Google

Es ist also auch hier rechts und links versch., wenn auch anders wie bei mit nur einer Valenz verketteten asym. C-Atomen, und es ergibt sich, wenn an dem Doppeltetraeder zwei, drei oder vier versch. Gruppen vorhanden sind, die Möglichkeit von je zwei Isomeren, welche eine Verschiedenheit fast aller physik. u. auch gewisser chem. Eigensch. aufweisen.

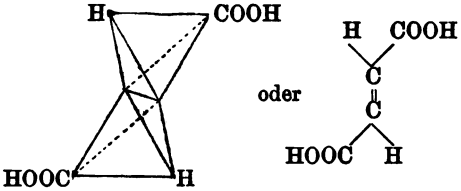


Fig. 13. Fumarsäure, $C_4H_4O_4$.

Da die an die C-Atome gebundenen Gruppen in einer Ebene liegen, ist eine schraubenförmige Anordnung der Atome in Mol., also eine optische Aktivität dieser Verb. auch bei Asymmetrie nicht möglich. Die Isomerie hat hier ihre Ursache in der Nachbar- oder Fernstellung zweier Gruppen, weshalb man solche von der gegenseitigen Lage der Gruppen in einer Ebene abhängige Stereoisomerien auch geometrische Isomerien nennt.

Der Maleïn- u. Fumarsäure müßte nach der Strukturtheorie die gleiche Formel HOOC-CH=CH-COOH beigelegt werden; bei räumlicher Auffassung erscheint ein versch. Aufbau selbstverständlich, wenn wir in der einen Säure die sog. plansymmetrische oder Cis-Form (Fig. 12), in der anderen Säure die sog. axialsymmetrische oder Trans-Form (Fig. 13) annehmen.

In Verb. mit durch drei Valenzen verketteten C-Atomen sind die diesen C-Atomen entsprechenden Tetraeder mit drei Eckpunkten, demnach mit je einer Fläche, zusammenhängend u. bilden also eine doppelt dreiseitige Pyramide, so daß die beiden freien Valenzen ebenfalls wie bei a. in einer Ebene liegen. Die Möglichkeit von Isomerien ist hier nicht vorhanden.

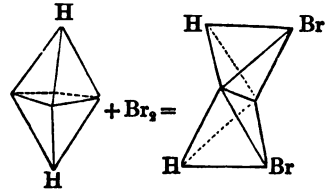


Fig. 14.

Wird eine Bindung aufgehoben, so klappen die Tetraeder auf u. die beiden gebundenen Gruppen müssen übereinander liegen, also das Mol. plansymmetrisch werden.

c. Isomerien bei ringförmigen C-Verbindungen.

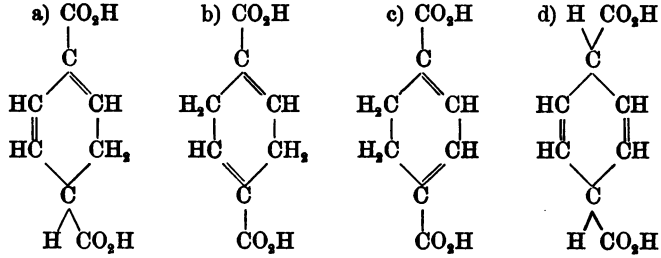
Bei C-Ringen, welche die C-Atome mit abwechselnd je einer einfachen u. einer Doppelbindung enthalten, müssen die an die

Digitized by Google

freie Valenz jedes C-Tetraeders gebundenen Gruppen wie bei den unges. C-Verb. in einer Ebene liegen, so daß optische Aktivität hier nicht auftreten kann; auch Stereoisomerie ist ausgeschlossen, da jedes C-Atom nur eine Gruppe binden kann.

Findet hingegen in den C-Ringen eine teilweise oder ganze Aufhebung der Doppelbindungen statt, so können die beiden freien Valenzen der betr. C-Atome in je einer parallelen Ebene oberhalb u. unterhalb der von den Ringatomen gebildeten Ebene liegen u. es wird dann, je nachdem sich die Gruppen auf der Seite oberhalb der Ringebene oder auf beiden Seiten der Ringebene befinden, eine geometrische Isomerie als Cis- u. Transform auftreten können. Im Gegensatz zu den Verb. mit offener C-Kette kann aber hier neben geometrischer Isomerie noch optische Isomerie auftreten, da die unter sich einfach gebundenen C-Atome der Seitenkette asymmetrisch werden können.

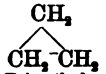
Z. B. sind nach der Strukturtheorie für Dihydrophtalsäure $C_6H_4(COOH)_2H_2$ 4 Isomerien möglich u. bekannt, nämlich

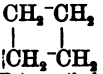


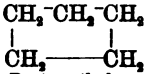
Von diesen Strukturisomeren läßt die Stereochemie für a wegen der Asymmetrie des unteren C-Atoms opt. Isomerie, für *d* eine Cis- u. Transisomerie voraussehen, die alle bekannt sind. Die Theorie der Tetraederform der C-Atome läßt auch über die Neigung der C-Atome zur Ringbildung, bzw. über die Beständigkeit gebildeter C-Ringe, Schlüsse zu, unter der Annahme: „Die vier Valenzen des C-Atoms wirken in den Richtungen vom Mittelpunkt des C-Atoms nach den vier Tetraederecken, wodurch die Richtungen der Valenzen miteinander Winkel von 109° 28′ machen; die Winkel können je nach der Anordnung der C-Atome eine versch. Ablenkung erfahren, welche eine mit der Größe derselben wachsende Spannung der C-Atome im Ring u. dementspr. eine wachsende Unbeständigkeit des Mol. zur Folge hat (Baeyersche Spannungstheorie)." Unter der Annahme, daß die Verb. der versch. Atome durch die Valenzkräfte nur geradlinige sind, also die Kräfte nicht unter einem Winkel aufeinander einwirken, ergibt sich folgendes: Zur Herstellung des einfachsten Methylenringes, des Äthylens $H_2C{=}CH_2$, müssen unter der Voraussetzung, daß die beiden Valenzachsen eine gleiche Ablenkung erfahren, die letzteren so weit gebogen werden, daß sie parallel sind, d. h. jede Valenzachse erfährt eine Ablenkung von

Digitized by Google

$^1/_2$ 109° 28′ von ihrer Ruhelage; beim Trimethylen, das man sich als gleichseitiges Dreieck vorstellen kann, beträgt die Ablenkung $^1/_2$ (109° 28′ − 60°) = 24° 44′, beim Tetramethylen $^1/_2$ (109° 28′ − 90°) = 9° 44′, beim Pentamethylen $^1/_2$ (109° 28′ − 108°) = 0° 44′,


Trimethylen.


Tetramethylen.

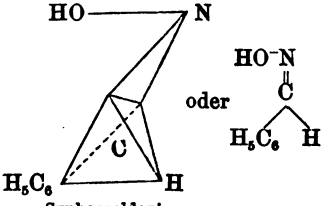

Pentamethylen.

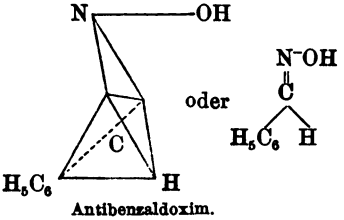
beim Hexamethylen $^1/_2$ (109° 28′ − 120°) = − 5°16′, d. h. die Valenzachsen müssen um etwas über 5° auseinander gebogen werden.

Das Dimethylen (Äthylen) bildet in der Tat den lockersten Ring, welcher von Bromwasserstoff, Brom und sogar von Jod gesprengt wird, das Trimethylen wird nur durch Bromwasserstoff, nicht aber durch Brom angegriffen; Tetramethylen u. Hexamethylen endlich sind nicht oder sehr schwer zu sprengen.

d. Isomerien bei org. Stickstoffverbindungen.

Asymmetrische Verb. des dreiwertigen Stickstoffs, z. B. Basen vom Typus $N(x)(y)(z)$, lassen sich nicht mit Hülfe der gebräuchlichen Methode optisch aktivieren, woraus sich die Annahme ergibt, daß beim dreiwertigen Stickstoff dessen drei Valenzen in einer Ebene liegen. Hingegen treten bei gewissen Oximen, Diazo- u. Azoverb., in welchen ein dreiwertiges Stickstoffatom mit zweien seiner Valenzen an ein Kohlenstoff- oder Stickstoffatom gebunden ist, Isomerien auf, welche sich gleichfalls nur dadurch erklären lassen, daß die drei Stickstoffvalenzen im Raume verteilt sind. Man denkt sich die drei Stickstoffvalenzen nach 3 Ecken eines Tetraeders gerichtet, so daß das N-Atom selbst an der vierten Ecke steht; wie bei den Doppelbindungen zwischen C-Atomen hat man es auch hier mit geometrischen Isomerien (S. 63) zu tun. Man stellt sich z. B. den Aufbau der beiden isomeren Benzaldoxime $HO{-}N{=}CH{-}C_6H_5$ folgendermaßen vor, wobei solche Isomerien als Syn- u. Antiformen unterschieden werden:


Synbenzaldoxim.


Antibenzaldoxim.

Digitized by Google

e. Isomerien anderer Verbindungen.

Außer dem Kohlenstoff können auch andere Elemente asym. Atome und dementspr. verschiedene optisch isomere Verb. bilden.

Manchen anorg. Verb. muß man dieselbe Strukturformel zulegen, z. B. den Salzen der untersalpetrigen Säure $H_2N_2O_2$ u. den Salzen des Nitramids $NH_2{-}NO_2$; da nun Hyponitrite Analogien mit dem Antibenzaldoxim, Nitramide mit dem Synaldoxim zeigen, so werden beide Salzreihen stereoisomere Diazoverb. sein.

Die Isomerie der komplexen Kobaltaminsalze läßt sich ebenfalls durch Annahme einer räumlichen Verteilung der Valenzen des Kobaltatoms erklären.

f. Sterische Hinderung.

Die Erscheinung, daß manche org. Verb. nicht nach den sonst für diese gebräuchlichen Methoden dargestellt werden können, ist als eine Folge von Kollisionen gewisser räumlich angeordneter Atomgruppen der aufeinander reagierenden Mol. zurückzuführen; die Reaktionsfähigkeit einer Gruppe wird nicht nur durch die Natur derselben, sondern auch durch Bau und räumliche Größe der benachbarten Gruppen bestimmt. Das Ausbleiben einer Reaktion infolge räumlicher Ursachen heißt „Sterische Hinderung“ u. ist eigentlich nur eine sterische Verzögerung, da die Darst. der betr. Verb. meistens auf einem anderen Wege gelungen ist, auf welchem sich der störende Einfluß von Gruppenanhäufungen nicht so geltend machen kann.

Bestimmung des Aufbaus des Moleküls.

Der durch die Konstitutionsformel (S. 41) ausgedrückte Aufbau des Mol. ist nicht das Resultat theoretischer Spekulation, sondern die betr. Formeln müssen durch genaues Studium der Bildungsweisen (Synthesen), Spaltungen (Analysen) u. Umsetzungen (Substitutionen usw.) erforscht werden u. geben daher einen Überblick über das chem. Verhalten der betr. Verb. u. gestatten eine streng wissenschaftliche Einteilung der Verb., welche z. B. bei der enormen Anzahl von C-Verb. außerdem gar nicht möglich wäre.

Durch Feststellung der Konstitutionsformel einer Verb. wird ferner deren künstliche Herstellung angebahnt, die Abhängigkeit vieler Eigensch. vom Aufbau der Verb., bzw. von bestimmten Atomgruppen im Mol., festgestellt u. vor allem die Möglichkeit gegeben, jede isomere Verb. so zu charakterisieren, daß eine gegenseitige Verwechslung unmöglich wird; z. B. ist aus der empirischen Molekularformel

Digitized by Google

$C_4H_{10}O$ nicht zu ersehen, welche der vier bekannten Verb. dieser Formel gemeint ist, während die betr. rationellen Molekularformeln sofort darüber Auskunft geben (s. S. 49).

In einfacheren Fällen, wo nur eine Kombination möglich ist, läßt sich der Aufbau der Verb., also die Verkettung der Atome im Mol., rein theoretisch aus der Zusammensetzung u. dem Mol.-Gew. der Verb. u. der Wertigkeit der das Mol. bildenden Atome ableiten. In allen Fällen muß sich aber die Konstitution nach den gleichen Grundsätzen ermitteln lassen, u. meistens werden die beim Studium der C-Verb. zuerst gemachten Erfahrungen auch auf die Erforschung der Konstitution der Verb. der anderen Elemente (der anorg. Verb.) übertragen.

Ein wichtiges Hülfsmittel ist die Zerlegung (Analyse) u. der Aufbau (Synthese) von Verb., wobei die gezogenen Schlüsse auf der Annahme beruhen, daß die Atomgruppen, welche bei der Zerlegung einer Verb. zusammen bleiben, auch vorher miteinander verbunden waren, und daß die Atomgruppen, welche zum Aufbau dienen, auch in der neuen Verb. zusammen bleiben.

Die bei solchen Umsetzungen zusammenbleibenden unges. Atomgruppen, welche sich ähnlich wie Elemente verhalten, indem sie den unverändert bleibenden Bestandteil einer Reihe von Verb. bilden u. in diesen gegen gleichwertige Atome oder Atomgruppen ausgetauscht werden können, heißen Radikale oder Reste; dieselben können frei meistens nicht existieren, wie z. B. das Radikal ^-OH oder $^-CH_3$, welche unverändert von einer Verb. in die andere übergeführt werden u. so Verb. wie K^-OH, $Ca(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, $Sn(OH)_4$ bzw. $CH_3{}^-Cl$, $CH_3{}^-NH_2$, $CH_3{}^-CN$, $CH_3{}^-O{}^-CH_3$ bilden können, im freien Zustande aber, ebenso wie die Atome, mit ihren freien Wertigkeiten zu Mol., z. B. zu HO^-OH bzw. $H_3C^-CH_3$ zusammentreten.

1. Konstitution anorg. Verbindungen.

Trotz des meist einfachen Aufbaus der anorg. Verb. ist die Erforschung der Konstitution derselben oft schwieriger, wie bei den C-Verb. u. sind daher in vielen Fällen ihre Konstitutionsformeln noch recht unsichere. Da sich aber die anorg. Verb. infolge ihres einfacheren Aufbaus auch ohne Kenntnis der Konstitution künstlich leicht herstellen lassen u. Isomerien nur vereinzelt bekannt sind, so ist die Kenntnis der Konstitution nicht von solcher Bedeutung wie bei den org. Verb. u. auch für die Einteilung bei der vorhandenen verhältnismäßig geringen Anzahl von Verb. entbehrlich.

Digitized by Google

Während bei der Synthese org. Verb. die Gruppierung der zusammentretenden Atomgruppen fast stets erhalten bleibt u. so die isomeren Verb. entstehen können, ist bei den anorg. Verb., wo Isomere nur ganz selten sind, der Aufbau einer Verb. meist unabhängig von der Zusammensetzung der dieselbe bildenden Ausgangsstoffe; z. B. ist $BaSO_4$ aus $BaO + SO_3$ identisch mit dem aus $BaO_2 + SO_2$, so daß man durch Synthesen selten Aufschluß über den Aufbau erhält.

Tritt ein Element in fast allen seinen Verb. mit der gleichen Wertigkeit auf, so kann man diese auch bei der Feststellung der Konstitution etwaiger Verb. mit unsicherer Wertigkeit des betr. Elements annehmen; z. B. tritt Baryum stets zweiwertig auf, außer in BaO_2, so daß für diese Verb. die Formeln $Ba\ll^{O}_{O}$ u. $Ba<^{O}_{O}$ angenommen werden können, von denen die letztere, da in ihr das Ba-Atom zweiwertig ist, die größere Wahrscheinlichkeit hat.

Wichtig für die Feststellung der Konstitution anorg. Verb. ist vor allem die Annahme, daß in den sauerstoffhaltigen Verb. zwei gesonderte Teile des Mol., die gewöhnlich einen entgegengesetzten chem. Charakter haben, durch 1 zweiwertiges O-Atom zusammengehalten werden; man erkennt diese Art der Verkettung an der Möglichkeit, das zweiwertige O-Atom durch 2 einwertige Atome zu ersetzen, wodurch eine Spaltung der beiden durch das O-Atom verbundenen Hälften in zwei Verb. eintreten muß; ferner sind solche Verkettungen bei allen Verb. anzunehmen, welche sich vom Wasser, der einfachsten so konstituierten Verb. ableiten lassen, indem dessen Wasserstoff substituiert wird.

Z. B. entsteht Salpetersäure aus Nitrosylchlorid u. Wasser:

$$(NO_2)Cl + H^-O^-H = HCl + (NO_2)^-O^-H,$$

Kaliumhydroxyd durch Einwirkung von Kalium auf Wasser: $K + H^-O^-H = K^-O^-H + H$. Solche Substitutionsprodukte des Wassers enthalten noch den Wasserrest ^-OH, die Hydroxylgruppe, welche dadurch zu erkennen ist, daß sie gegen einwertige Atome ausgetauscht werden kann, z. B.

$K^-O^-H + HCl = KCl + H^-O^-H$. $C_2H_5{}^-OH + HCl = C_2H_5{}^-Cl + H^-O^-H$;

in der Schwefelsäure H_2SO_4 müssen daher 2 ^-OH enthalten sein, da sich aus ihr die beiden Verb. HO^-SO_2Cl u. $Cl^-SO_2{}^-Cl$ herstellen lassen, welche Wasser wieder in $HO^-SO_2{}^-OH$ überführt.

Bei Säuren ist das Atom, welches aus dem Wasser stammt, dasjenige, welches sich durch Metalle ersetzen läßt (Salzbildung), weshalb man für alle sauerstoffhaltigen Säuren annimmt, daß der in ihnen ersetzbare Wasserstoff durch 1 Sauerstoffatom mit dem Rest der Verb. verknüpft ist.

Häufig wird durch die Annahme der Sauerstoffbind. u. durch die Wertigkeit der betr. Atome die Konstitution nicht völlig

Digitized by Google

bestimmt; z. B. kann man für Salpetersäure HNO_3 die Formel $O{=}N{-}O{-}O{-}H$ u. $\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix}\!>N{-}O{-}H$ u. bei Annahme eines fünfwertigen N-Atoms noch die Formel $\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\!\gg N{-}OH$ aufstellen; aus dem Verhalten der Verb., welche entsteht, wenn die OH-Gruppe durch C_6H_5 ersetzt wird, ergibt sich, daß die OH-Gruppe vom N-Atom gebunden ist, denn $C_6H_5{-}NO_2$ läßt sich leicht überführen in $C_6H_5{-}NH_2$ u. in dieser Verb. ist der Stickstoff ohne Vermittelung von Sauerstoff mit C_6H_5 verkettet; die Art der Verkettung der anderen Sauerstoffatome in HNO_3, bzw. ob das N-Atom in derselben drei- oder fünfwertig auftritt, ist noch nicht sicher bekannt, doch nimmt man gew. die Formel mit dem fünfwert. N-Atom als die wahrscheinlichere an.

Für die Schwefelsäure kann man bei Annahme eines zweiwert. S-Atoms die wegen der Verkettung mehrerer O-Atome (s. unten) unwahrscheinlichen Formeln $H{-}O{-}O{-}S{-}O{-}O{-}H$ und $H{-}O{-}S{-}O{-}O{-}O{-}H$ u. bei Annahme eines vier- od. sechswert. S-Atoms die Formeln $\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix}\!>S<\!\begin{matrix}OH\\|\\OH\end{matrix}$ u. $\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\!\gg S<\!\begin{matrix}OH\\|\\OH\end{matrix}$ aufstellen. In der Schwefelsäure lassen sich nun leicht beide HO-Gruppen durch C_6H_5 ersetzen, so daß Benzolsulfonsäure $HO{-}SO_2{-}C_6H_5$ bzw. Benzolsulfon $H_5C_6{-}SO_2{-}C_6H_5$ entsteht; die Sulfonsäuren u. Sulfone lassen sich aber auch durch Oxydation aus den entsprechenden Schwefelverb., welche keinen Sauerstoff enthalten, nämlich aus $H{-}S{-}C_6H_5$ bzw. $H_5C_6{-}S{-}C_6H_5$, darstellen; in diesen Verb. ist aber der Schwefel direkt mit C_6H_5 verbunden, so daß die bei der Oxydation eintretenden wasserstofffreien O-Atome ebenfalls am S-Atom angelagert sein müssen u. ebenso die an Stelle der HO-Gruppen eingetretenen C_6H_5-Gruppen, woraus sich für die Schwefelsäure eine der beiden zuletzt angeführten Formeln ergibt; ob aber darin der SO_2-Gruppe die Formel $S\!\begin{matrix}\ll O\\O\end{matrix}$ oder $S\!<\!\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix}$ zukommt, ist noch unentschieden.

Bei der Annahme, daß die Halogene nur einwertig auftreten, müßte in deren sauerstoffhaltigen Säuren eine kettenförmige Aneinanderlagerung mehrerer O-Atome stattfinden u. z. B. für die Chlorsäure $HClO_3$ die Formel $H{-}O{-}O{-}O{-}Cl$, für die Überchlorsäure $H{-}O{-}O{-}O{-}O{-}Cl$ angenommen werden; da man nun weiß, daß sich nur vom Kohlenstoff mehr wie zwei Atome zu beständigen Verb. verketten können, so würde obige Formel für die leicht zersetzliche Chlorsäure passen, wenn diese nicht mit Schwefelsäure neben explosiblem ClO_2 noch Überchlorsäure liefern würde, $3\,HClO_3 = H_2O + 2\,ClO_2 + HClO_4$, in welcher, wegen ihrer Beständigkeit keine Verkettung mehrerer O-Atome angenommen werden kann; da in den beständigen O-Verb. diese Atome erfahrungsgemäß stets mit ihren beiden Wertigkeiten an andere Atome gekettet sind, so muß man auch bei den beständigen O-Verb. der Halogene u. bei den diese bildenden Verb. annehmen, daß die Halogene darin fünf-

Digitized by Google

bzw. siebenwertig auftreten u. daher die Formel für Chlorsäure $\overset{O}{\underset{O}{\gg}}Cl\text{-}OH$, für Überchlorsäure $\overset{O}{\underset{O}{\gg}}Cl\ll\overset{O}{\underset{OH}{}}$ schreiben.

Über die Konstitution von Säuren, Basen und Salzen geben sehr oft die bei der Elektrolyse derselben auftretenden komplexen Ionen (s. Ionentheorie) oder deren weitere Umsetzungsprodukte eine weitgehende Auskunft.

2. Konstitution organ. Verbindungen.

Die Erforschung der Konstitution der C-Verb. ist trotz der Mannigfaltigkeit derselben leichter auszuführen, wie die der anderen Verb., da der Kohlenstoff fast ausschließlich vierwertig auftritt u. in vielen Richtungen ein regelmäßigeres Verhalten zeigt, wie die anderen Elemente, so daß es gelungen ist, für die Mehrzahl der C-Verb. wohlbegründete Konstitutionsformeln aufzustellen u. so die künstliche Herstellung von für den Menschen wichtigen Verb. (Arznei-, Farb- u. Riechstoffen), sowie von teuren Naturprodukten auf billigerem Wege anzubahnen.

Zur Aufstellung der Konstitutionsformeln für org. Verb. sucht man gew. die komplizierteren Verb. in einfachere bekannter Konstitution zu zerlegen (analytische Methode) oder aus einfacheren Verb. bekannter Konstitution schrittweise kompliziertere herzustellen (synthetische Methode), jedoch gestatten auch manche spezielle chem. u. spezielle u. allgem. physik. Eigensch. org. Verb. gewisse Schlüsse auf deren Konstitution zu ziehen, denn der chem. u. physik. Charakter einer Verb. ist ja vor allem eine Funktion ihrer Molekularkonstitution.

a. Analytische Methoden.

Dieselben bezwecken eine Zerlegung der betr. C-Verb. in C-ärmere Verb. oder in Verb. von gleichem C-Gehalt, aber von bekannter Konstitution.

Auf Grund der so erhaltenen, sich gegenseitig ergänzenden Resultate kann man dann bei isomeren Verb. unter den auf rechnerischem Wege festgestellten, möglichen Atomverkettungen im Mol. für das Mol. der untersuchten Verb. die entscheidende Auswahl treffen.

Bei vielen C-Verb. kann man aus den Oxydationsprodukten einen Schluß auf die Konstitution ziehen. z B. liefern alle primären Alkohole zuerst Aldehyde u. dann

Digitized by Google

Säuren von gleichem C-Gehalt, die diesen isomeren sekund. Alkohole hingegen zuerst den Aldehyden isomere Ketone u. dann Säuren mit geringerem C-Gehalt, die den prim. u. sekund. Alkoholen isomeren tertiären Alkohole aber sofort Säuren, bzw. Ketone, mit geringerem C-Gehalte; demnach gibt der prim. Butylalkohol $C_4H_9{-}OH$ zuerst Butylaldehyd C_4H_8O u. dann Buttersäure $C_4H_8O_2$, der sekund. Butylalkohol gibt zuerst Butylketon C_4H_8O u. dann 2 Mol. Essigsäure, $C_2H_4O_2$, der tertiäre Butylalkohol gibt sofort Essigsäure $C_2H_4O_2$ neben C_3H_6O u. CO_2.

Die Oxydation greift bei O-haltigen Verb. stets bei dem C-Atom ein, an welchem bereits Sauerstoff gebunden ist. Cyklische Verb., welche am Benzolkern aliphatische Seitenketten besitzen, werden leicht zu Säuren oxydiert, indem von der ganzen Seitenkette nur das direkt am Benzolkern befindliche C-Atom in die COOH-Gruppe verwandelt wird, während die anderen C-Atome abgespalten und oxydiert werden, z. B. geben die beiden isomeren Verb. C_8H_{10} entweder bei $C_6H_4{-}(CH_3)_2 + 6\,O = C_6H_4{-}(COOH)_2 + 2\,H_2O$ oder bei $C_6H_5{-}CH_2{-}CH_3 + 6\,O = C_6H_5{-}COOH + CO_2 + 2\,H_2O$; es liefern also alle Benzolderivate bei einer Seitenkette Benzoesäure $C_6H_5{-}COOH$ oder deren Derivate, bei zwei Seitenketten die Phtalsäuren $C_6H_4(COOH)_2$ usw., so daß man aus der Anzahl der COOH-Gruppen der erhaltenen Säuren (aus deren Basizität) auf die Anzahl der vorhanden gewesenen Seitenketten schließen kann.

Auch die Reduktionsprodukte der C-Verb. gestatten häufig einen Schluß auf deren Konstitution.

Z. B. kann man Nitroverb. von isomeren Nitritestern unterscheiden, da erstere mit nasz. H Amidoverb., letztere Alkohole geben:

$$\underset{\text{Nitroäthan.}}{C_2H_5{-}NO_2} + 6\,H = \underset{\text{Äthylamin.}}{C_2H_5{-}NH_2} + 2\,H_2O,$$

$$\underset{\text{Äthylnitrit.}}{C_2H_5{-}O{-}NO} + 6\,H = \underset{\text{Äthylalkohol.}}{C_2H_5{-}OH} + NH_3 + H_2O;$$

Hieraus ergibt sich auch, daß bei den Nitroverb. die betr. Radikale direkt an das N-Atom gebunden sind, bei den Nitritestern aber diese Bindung durch ein O-Atom vermittelt wird.

Primäre Schwefligsäureester geben mit nasz. H Alkohole, die isomeren Sulfonsäuren aber Merkaptane:

$$\underset{\text{Äthylschweflige Säure.}}{C_2H_5{-}O{-}SO{-}OH} + 6\,H = \underset{\text{Äthylalkohol.}}{C_2H_5{-}OH} + 2\,H_2O + H_2S,$$

$$\underset{\text{Äthylsulfonsäure.}}{C_2H_5{-}SO_2{-}OH} + 6\,H = \underset{\text{Äthylmerkaptan.}}{C_2H_5{-}SH} + 3\,H_2O;$$

hieraus ergibt sich auch, daß bei den Merkaptanen die betr. Radikale direkt an das S-Atom gebunden sind, während bei den prim. Schwefligsäureestern diese Bindung durch 1 O-Atom vermittelt wird.

Die mehr oder minder leichte Abspaltbarkeit gewisser Atomgruppen läßt auf die Stellung derselben an benachbarten oder entfernteren C-Atomen im Mol. schließen. Z. B. sind die cyklischen Orthoverb. (S. 51) dadurch charakterisiert, daß sie durch H_2O-Abspaltung leicht innere Anhydride bilden:

Digitized by Google

$C_6H_4<\begin{matrix}NH_2\\CH_2\text{-}COOH\end{matrix}$ gibt $C_6H_4<\begin{matrix}NH\\CH_2\end{matrix}>CO + H_2O$,

o-Amidophenylessigsäure. Oxindol.

$C_6H_4<\begin{matrix}CO\text{-}COOH\\NH_2\end{matrix}$ gibt $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\N\end{matrix}>COH + H_2O$.

Isatinsäure. Isatin.

Tritt bei Wasserabspaltung bei den o-Amidosäuren aus der NH_2-Gruppe nur 1 H-Atom aus, so heißt dies Laktambildung, treten aus der NH_2-Gruppe beide H-Atome aus, so heißt dies Laktimbildung.

Viele Orthophenylendiaminderivate, z. B. die Acetyl-, Propionyl-, Benzoylderivate, geben unter Wasserabspaltung Benzoldiazole.

$C_6H_4<\begin{matrix}NH(CH_3\cdot CO)\\NH_2\end{matrix}$ gibt $C_6H_4<\begin{matrix}N\\NH\end{matrix}>C\text{-}CH_3 + H_2O$.

Acetyl-o-phenylendiamin. Äthenylphenylenamidin.

Auch die Abspaltungsprodukte einer Verb. selbst geben oft Anhaltspunkte für ihre Konstitution.

Z. B. liefert Essigsäure mit Ätzkalk erhitzt Sumpfgas: $C_2H_4O_2 + CaO = CaCO_3 + CH_4$, Benzoësäure mit Ätzkalk erhitzt Benzol: $C_7H_6O_2 + CaO = CaCO_3 + C_6H_6$; hieraus folgt, daß sich Benzoësäure zum Benzol verhält, wie Essigsäure zum Sumpfgas u. daß beide Säuren COOH-Gruppen enthalten, also die Konstitution $CH_3\text{-}COOH$ u. $C_6H_5\text{-}COOH$ haben müssen, was mit dem sonstigen Verhalten dieser Verb. übereinstimmt.

Durch CO_2-Abspaltung erhaltene, org. Verb. führen oft mit Brenz- oder Pyro- beginnende Namen.

b. Synthetische Methoden.

Dieselben bezwecken aus einfacheren C-Verb. von bekannter Konstitution stufenweise die komplizierteren C-Verb. aufzubauen, also die Herstellung einer org. Verbindung aus einer anderen.

Synthese in engerem Sinne heißt die Darst. org. Verb. aus anderen, wenn die reagierenden Gruppen nur durch die C-Atome sich zur neuen Verb. verketten, z. B. $CH_3J + CNAg = H_3C\text{-}CN + AgJ$; hingegen ist der Vorgang $CH_3J + CH_3\text{-}ONa = H_3C\text{-}O\text{-}CH_3 + NaJ$ keine Synthese im engeren Sinne.

Kohlenstoff u. Wasserstoff vereinigen sich direkt zu Acetylen $HC{\equiv}CH$, welches durch nasz. H in Äthylen, C_2H_4, u. Äthan, C_2H_6, übergeführt wird, aus welchen wieder zahlreiche andere Verb. erhalten werden können.

Leitet man Acetylen durch glühende Röhren, so entsteht Benzol, C_6H_6, mit ringförmiger Bindung der C-Atome, aus welchem durch Substitution eine große Anzahl anderer cyklischer Verb. erhalten wird.

Äthylchlorid, $C_2H_5\text{-}Cl$, dessen Struktur eindeutig ist, wird

Digitized by Google

von Wasser in Äthylalkohol $C_2H_5{}^-OH$ verwandelt u. dieser von HCl wieder in $C_2H_5{}^-Cl$; man nimmt daher im Äthylalkohol die im Äthylchlorid vorhandene Atomgruppe $C_2H_5{}^-$ an, u. hieraus ergibt sich dann die Anwesenheit der HO-Gruppe u. die Konstitution $C_2H_5{}^-OH$ für Äthylalkohol; durch die leichte Ersetzbarkeit von nur einem H-Atom unter den vorhandenen 6 H-Atomen durch Metalle oder Atomgruppen wird die angenommene, abweichende Verkettung dieses einen H-Atoms bestätigt u. die zweite mögliche Formel $H_3C{}^-O{}^-CH_3$ für Äthylalkohol ausgeschlossen.

Die meisten Synthesen erfolgen durch Substitution, d. h. durch Ersatz von Atomen oder Atomgruppen in einem Mol. durch andere; hierbei nimmt man im allgemeinen an, daß die eintretenden Atome oder Atomgruppen die gleiche Stellung im Mol. einnehmen, wie die austretenden u. daß die Atomverkettung in den ausgetauschten Atomgruppen keine Veränderung erleidet; da aber doch zuweilen in den Atomgruppen intramolekulare Umlagerungen stattfinden, so ist eine Konstitutionsformel stets auf mehreren synth. Wegen festzustellen; z. B. beim Erwärmen aus $NCS{}^-Ag + C_3H_5{}^-J$ entsteht $SCN{}^-C_3H_5$ u. nur bei niederer Temp. die zu erwartende Verb. $NCS{}^-C_3H_5$.

Leitet man Kohlendioxyd in die Natriumverb. eines Kohlenwasserstoffs, so entsteht das Salz einer um 1 C-Atom reicheren Säure, z. B. $CH_3{}^-Na + CO_2 = CH_3{}^-COONa$ (Essigsaures Natrium), woraus man auf die Anwesenheit von COONa-Gruppen in den betr. Salzen u. von COOH-Gruppen in den entspr. Säuren schließt.

Die Halogenverb. der Kohlenwasserstoffe der Methanreihe, oder die Sulfonsäuren der Benzolreihe, mit Cyankalium (KCN) erhitzt, liefern Cyanide der Kohlenwasserstoffe, welche durch Erhitzen mit Wasser Säuren bilden, in denen die CN-Gruppe nicht mehr enthalten ist, hingegen, wie in allen Säuren COOH-Gruppen, u. zwar in der den früher vorhandenen CN-Gruppen entspr. Anzahl; z. B. muß im Methylchlorid, dessen Konstitution eindeutig ist, die Substitution u. COOH-Bildung folgendermaßen verlaufen: $CH_3{}^-Cl + KCN = KCl + CH_3{}^-CN$ (Methylcyanid); $CH_3{}^-CN + 2\,HOH = CH_3{}^-COOH$ (Essigsäure), woraus sich die Struktur der entstandenen Säure ergibt.

Org. Natriumverb. geben mit org. Halogenverb. Natriumhaloide u. die beiden org. Reste vereinigen sich, z. B. $CH_3{}^-Na + CH_3Cl = NaCl + CH_3{}^-CH_3$ (Äthan); $CH_3{}^-Na + CH_3{}^-CH_2Cl = NaCl + CH_3{}^-CH_2{}^-CH_3$ (Propan), woraus sich Schlüsse auf die Konstitution der entstandenen Verb. machen lassen.

In den CH_2-Gruppen gewisser Verb. können H-Atome durch

Digitized by Google

Einwirkung von Natriummetall leicht durch Na-Atome ersetzt werden, z. B. geben alle β-Ketonsäureester, also

Acetessigester, $CH_3{-}CO{-}CH_2{-}COO{-}C_2H_5$,
Benzoylessigester, $C_6H_5{-}CO{-}CH_2{-}COO{-}C_2H_5$,
Malonsäureester, $C_2H_5O{-}CO{-}CH_2{-}CO{-}OC_2H_5$,

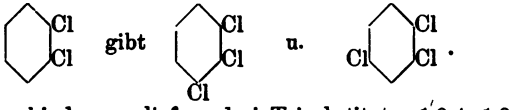
derartige Natriumverbindungen; in ihnen kann man dann durch Einwirkung org. Halogenverb., z. B. durch CH_3Cl, $CH_3{-}COCl$, das Natrium durch die betr. organ. Atomgruppen ersetzen.

Da β-Ketonsäureester leicht entweder in Ketone, Alkohol u. CO_2 zerlegbar sind, z. B. $CH_3{-}CO{-}CH_2{-}COOC_2H_5 + H_2O = CO_2 + CH_2{-}CO{-}CH_3 + C_2H_5{-}OH$, oder anderseits in zwei Moleküle Säure u. in Alkohol, z. B. $C_6H_5{-}CO{-}CH_2{-}COO{-}C_2H_5 + 2H_2O = C_6H_5{-}COOH + CH_3{-}COOH + C_2H_5{-}OH$, so können aus den Natriumverb. der β-Ketonsäureester die verschiedenartigsten Ketone und Säuren erhalten werden. So sind aus $CH_3{-}CO{-}CHR{-}COO{-}C_2H_5$, wobei R eine an Stelle des Natriums eingetretenes C-Radikal bedeutet, mittels der „Säurespaltung" die verschiedensten Fettsäuren dargestellt worden, deren Konstitution aus der Darstellung hervorgeht u. ebenso die verschiedensten Ketone.

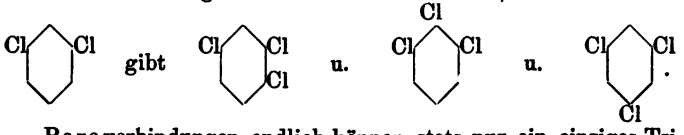
Die Konstitution der kernisomeren cyklischen Verb. läßt sich für die betr. Disubstitutionsprodukte durch weitere Substitution feststellen:

Z. B. wenn in Benzolderivaten, welche für 2 H des Benzolringes zwei einander gleiche Atome oder Radikale besitzen, dasselbe Atom oder Radikal für ein drittes H eingeführt wird, so erhält man aus den drei isomeren Verb. verschieden viele Trisubstitute.

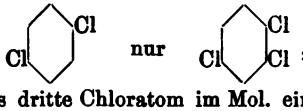
Orthoverb. liefern zwei isomere Trisubstitute, 1.2.3 und 1.2.4, z. B. o-Dichlorbenzol



Metaverbindungen liefern drei Trisubstitute, 1.3.4, 1.3.2 und 1.3.5, von denen die beiden ersteren identisch sind mit den beiden aus der Orthoverbindung erhältlichen Trisubstituten; m-Dichlorbenzol



Paraverbindungen endlich können stets nur ein einziges Trisubstitut geben, nämlich 1.2.4, daher gibt p-Dichlorbenzol



denn wo auch das dritte Chloratom im Mol. eintritt, stets muß es zu dem einen Cl-Atom sich in Orthostellung, zu dem anderen C-Atom sich in Metastellung befinden.

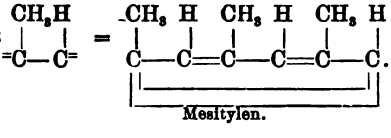
Digitized by Google

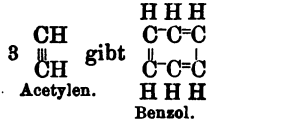
Folglich muß auch ein Trisubstitut $C_6H_3R_3$, welches aus allen drei Disubstituten $C_6H_4R_2$ zu erhalten ist, die drei substituierenden Radikale in der Stellung 1.2.4 besitzen; dagegen muß ein Trisubstitut, welches nur aus zwei Disubstituten erhalten werden kann, die substituierenden Radikale in der Stellung 1.2.3 enthalten; endlich muß dasjenige Trisubstitut, welches nur aus einem Disubstitute sich bildet, die substituierenden Radikale symmetrisch in der Stellung 1.3.5 besitzen.

Auch die Kondensation ist eine für die Konstitutionsermittelung wichtige Synthese; dieselbe beruht auf dem Zusammentreten zweier oder mehrerer Mol. gleichartiger oder ungleichartiger C-Verb. zu einem einzigen Mol. durch Verknüpfung von C-Atomen, meist unter Austritt von H_2O, HCl, NH_3, CO_2, wobei die Komponenten aus dem neuen Mol. nicht wieder auf einfache Weise abgeschieden werden können.

Kondensation findet namentlich leicht bei den Aldehyden und Ketonen statt und kann schon durch direktes Aufeinanderwirken zweier Substanzen erfolgen, meistens wird sie aber durch die Anwesenheit bestimmter Stoffe unterstützt, so namentlich durch Aluminiumchlorid, Kaliumbisulfat, wasserfreies Natriumacetat, Natriumhydroxyd, Salzsäure, Schwefelsäure, Zinkchlorid usw.

Daß z. B. das cyklische Mesitylen $C_6H_3(CH_3)_3$ eine symmetrische Struktur besitzt, d. h. die Methylgruppen die Stellung 1 : 3 : 5 haben, ergibt sich aus der Bildung des Mesitylens durch Kondensation von 3 Mol. Aceton; erhitzt man nämlich Aceton, $CH_3{-}CO{-}CH_3$, mit Schwefelsäure, so werden ihm O nebst H_2 als Wasser entzogen u. drei Reste $=C(CH_3){-}CH=$ vereinigen sich zu Mesitylen; leitet man Acetylen durch glühende Röhren, so entsteht Benzol.

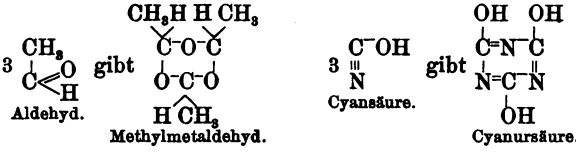




Die Polymerisation, welche der Kondensation nahe steht, ist ebenfalls für die Bestimmung der Konstitution von Bedeutung; dieselbe beruht auf dem Zusammentreten mehrerer gleichartiger Mol. einer C-Verb. zu einem komplizierteren Mol., ohne Austritt von Atomgruppen, wobei die ursprüngliche Verb. aus dem neuen Mol. häufig leicht wieder abgespalten werden kann. Polymerisation findet namentlich bei ungesättigten Kohlenwasserstoffen, Aldehyden u. Cyanverb. statt. Wenn nämlich in einer Verb. 1 C-Atom ein mehrwertiges Element oder Radikal mit mehr als einer Wertigkeit gebunden enthält, so kann an dieser Stelle eine Lösung bis zur einfachen Bindung stattfinden, worauf die dann freie Wertigkeiten besitzenden Mol. sich aneinanderketten (s. unten Beispiel 2); es findet

Digitized by Google

also hier nicht wie bei der Kondensation (s. unten Beispiel 1) eine ausschließliche Verknüpfung der Moleküle durch C-Atome statt.



c. Spezielle chem. Methoden.

Nachdem man an einfacher zusammengesetzten Verb., deren Verkettung eindeutig oder leicht feststellbar ist, den Einfluß, den die Atomgruppierung auf die Eigensch. ausübt, festgestellt hat, kann man in komplizierter zusammengesetzten Verb., welche die gleichen Eigenschaften zeigen, dieselben Atomgruppen annehmen.

Man kennt nicht nur das Verhalten von Verb., welche bestimmte Gruppen wie ^-OH, $^-NH_2$, $^=NH$ usw. enthalten, sondern auch das Verhalten von Verb., welche diese Gruppen gebunden an bestimmte andere Atome oder Atomgruppen enthalten, d. h. man kann auf chem. Wege z. B. leicht feststellen ob die ^-OH-Gruppe an Kohlenstoff oder Stickstoff oder Sauerstoff gebunden u. ferner ob das C-Atom, welches an die ^-OH-Gruppe gebunden ist, außerdem noch mit Wasserstoff oder Sauerstoff oder nur mit Kohlenstoff verbunden ist, also man hat z. B. Reaktionen, um die Atomgruppierungen $^-CH_2(OH)$, $^=CH(OH)$, $\equiv C(OH)$, $^-CO(OH)$, $^=N(OH)$ festzustellen.

Die Konstitution des Methylenalkohols ist eindeutig nur $CH_3{}^-OH$, die des Äthylalkohols $H_3C{}^-CH_2{}^-OH$ (s. S. 73); diese Verb. sind neutral, bilden Anhydride, Alkoholate, Ester, sowie bei der Oxydation Aldehyde u. Säuren vom gleichen C-Gehalt, so daß man jede Verb., die diese Eigensch. zeigt, als Alkohol betrachtet, welcher die Gruppe $^-CH_2{}^-OH$ enthält u. daher bei der Oxydation durch Austritt von 2 H-Atomen in Aldehyd mit der charakt. Gruppe $^-CH^=O$ u. dann in Säure mit der charakt. Gruppe HO^-CO^- übergehen kann.

Es gibt aber auch Alkohole, welche die vorerwähnten Eigenschaften zeigen, mit der Ausnahme, daß sie keine Aldehyde und keine Säuren von gleichem C-Gehalt bilden können, so daß in ihnen die Gruppe $^-CH_2{}^-OH$ nicht vorhanden sein kann; für solche Alkohole, die sekundären u. tertiären, ergibt sich, daß die ^-OH-Gruppe als $^-CH(OH)^-$ oder $^-C(OH)^=$ vorhanden ist, wobei die übrigen Valenzen dieser Gruppen an C-Atomen gebunden sind, woraus sich weiterhin ergibt, daß sekundäre Alkohole mindestens 3 C-Atome, tertiäre Alkohole 4 C-Atome enthalten müssen.

Digitized by Google

Die Konstitution der Ameisensäure ist eindeutig nur H–CO–OH, die der Essigsäure H_3C–CO–OH; diese Verb. reagieren sauer, bilden Salze, Ester, Anhydride, Amide usw. u. entstehen durch Oxydation von primären Alkoholen, so daß man jede sich so verhaltende Verb. ebenfalls als Säure betrachtet und in ihr die Anwesenheit einer oder mehrerer –COOH-Gruppen annehmen muß.

Die Anlagerung von Atomen oder Atomgruppen an ungesättigte Verb. (S. 42) kann die Konstitutionsbestimmung unterstützen, indem man annimmt, daß die Anlagerung dort im Mol. erfolgt, wo dessen Atome vorher mit mehrfacher gegenseitiger Bindung vorhanden waren.

d. Physikalische Methoden.

Dieselben beruhen auf den Beziehungen zwischen der chem. Konstitution u. den physik. Eigensch. der C.-Verb., welche S. 85 besprochen werden, indem die bei Verb. von bekannter Konstitution gefundenen physik. Eigensch. dazu dienen können, bei Verb. unbekannter Konstitution, welche die gleichen Werte derselben Eigensch. zeigen, Schlüsse auf deren Konstitution zu ziehen. Diese Methoden geben meistens keine sicheren Resultate, so daß sie vorläufig mehr zur Orientierung über die Richtung dienen, in welcher die Konstitution durch chem. Methoden zu erforschen ist.

3. Bestimmung der Konfiguration.

a. Bestimmung bei gesättigten Verbindungen.

Die Bestimmung der Konfiguration, d. h. der räumlichen Verteilung der Gruppen*) im Mol. ist bei den hierher gehörenden stereoisomeren Verb. nicht im absoluten, sondern nur im relativen Sinne möglich, d. h. man kann nur feststellen, ob die einzelnen Gruppen an den versch. asym. C-Atomen im gleichen oder im entgegengesetzten Sinne angeordnet sind.

Stereoisomere Verb. mit nur einem asym. C-Atom gestatten die Bestimmung der Konfiguration direkt aus den für sie aufstellbaren Formeln, indem für jede der beiden möglichen Isomeren die Atome am asym. C-Atom im entgegengesetzten Sinne angeordnet sein müssen.

Stereoisomere Verb. mit 2 asym. C-Atomen, an welche

*) Das Wort „Gruppe“ ist in diesem Kapitel stets zu vervollständigen in „Atom oder Atomgruppe“.

Digitized by Google

die gleichen Gruppen gebunden sind, gestatten die Bestimmung der Konfiguration ebenfalls aus ihrem optischen Verhalten, indem von den drei aufstellbaren Formeln (S. 61) der optisch inaktiven Modif. diejenige zukommen muß, in welcher die Gruppen an den beiden asym. C-Atomen in entgegengesetzter Richtung angeordnet sind, während in den beiden optisch aktiven Modif. die Gruppen an den beiden asym. C-Atomen im Mol. in derselben Richtung angeordnet sein müssen, die aber bei den beiden Modif. eine entgegengesetzte sein muß.

Bei stereoisomeren Verb. mit 2 asym. C-Atomen, an die verschiedenartige Gruppen gebunden sind, sowie bei solchen Verb., welche mehr wie 2 asym. C-Atome enthalten u. dementspr. in mehr wie 3 Modif. auftreten (s. S. 62) sucht man deren Eigensch. und genetische Beziehungen mit je einer unter den versch. möglichen Konfigurationen in Einklang zu bringen.

Die Konfigurationsbest. solcher Verb. ist namentlich in der Zuckergruppe erfolgreich durchgeführt worden, so daß sich hier das allgemeine Prinzip der Bestimmung am besten zeigen läßt. Ist z. B. die Konfiguration der Zuckerarten mit 5 C-Atomen (der Pentosen $C_5H_{10}O_5$) bekannt, so ist daraus auch die der Zuckerarten mit mehr oder weniger C-Atomen abzuleiten, da diese mit den Pentosen in genetischem Zusammenhange stehen.

Die Pentosen sind Keton- oder Aldehydalkohole von gleicher Struktur, wie sich aus folgendem ergibt:

Aus ihrem Verhalten bei der Oxydation u. Reduktion, sowie aus ihren speziellen Reaktionen läßt sich leicht feststellen, ob sie die für Ketone charakt. Gruppe $^-CO^-$ oder die für Aldehyde charakt. Gruppe ^-HCO enthalten

Aus dem Verhalten der aus ihnen durch Reduktion entstehenden stereoisomeren Alkohole, $C_5H_{12}O_5$, ergibt sich, daß sie eine unverzweigte Kette von C-Atomen enthalten.

Sie enthalten 4 HO-Gruppen, da sie mit Essigsäureanhydrid Tetraacetylverb. $C_5H_8(CH_3{}^-CO)_4O$ bilden können.

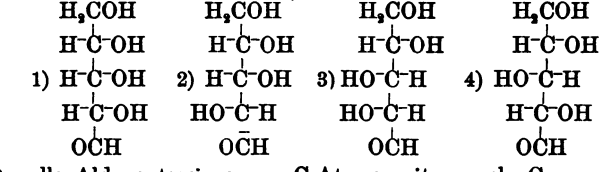
An jedem C-Atom kann nur eine HO-Gruppe gebunden sein, da Verb. mit mehreren HO-Gruppen an einem C-Atom unbeständig sind.

Diese Tatsachen führen für die Aldopentosen zu folgender Strukturformel $C(OH)^-C(OH)^-C(OH)^-C(OH)^-HCO$; die in denselben noch vorhandenen 5 H-Atome können dann nur an den in obiger Formel noch freien Valenzen angelagert sein; da alle bekannten Aldopentosen dieses gleiche Verhalten zeigen, so muß für alle die gleiche Strukturformel aufgestellt werden, nämlich $H_2C(OH)^-CH(OH)^-CH(OH)^-CH(OH)^-CHO$ u. also ihre Isomerien stereochemische sein, was auch daraus hervorgeht, daß die Strukturformel 3 asym. C-Atome (die schräg gedruckten) aufweist.

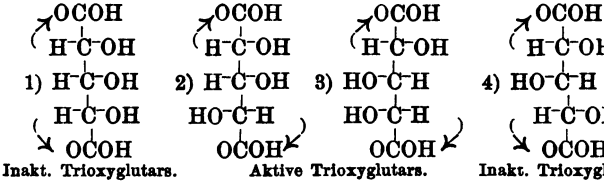
Digitized by Google

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

Da die Aldopentosen 3 asym. C-Atome mit versch. Atomen oder Atomgruppen enthalten, lassen sich für dieselben 8 Konfigurationen aufstellen (S. 62), von denen jedoch je zwei Spiegelbilder voneinander sind, so daß nur 4 Konfigurationen in Betracht kommen, nämlich



Da alle Aldopentosen asym. C-Atome mit versch. Gruppen enthalten, so sind sie alle opt. aktiv (die 4 Spiegelbildisomeren müssen ein den anderen Formeln entgegengesetztes opt. Drehungsvermögen besitzen); führt man dieselben durch Oxydation in die Trioxyglutar- $C_5H_8O_7$ über, so erhält man für diese, da sie 3 asym. C-Atome mit gleichen Gruppen enthalten, nur 4 Konfigurationen, nämlich 2 opt. aktive u. 2 inaktive, nichtspaltbare (S. 62),

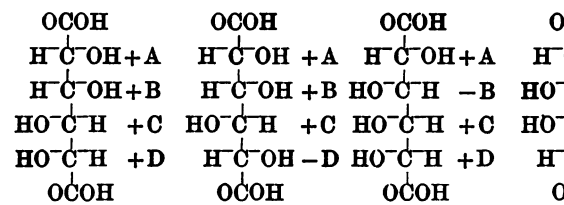


Inakt. Trioxyglutars. Aktive Trioxyglutars. Inakt. Trioxyglutars.

mit deren Hülfe man schon eine engere Auswahl unter den möglichen Konfigurationen für die betr. Aldopentose treffen kann; z. B. liefert die Arabinose, $C_5H_{10}O_5$, bei der Oxydation eine opt. aktive Glutarsäure $C_5H_8O_7$, so daß die beiden opt. inaktiven Glutarsäuren 1 u. 4, u. daher die ihnen entspr. Konfigurationen 1 u. 4 für Arabinose, ausgeschlossen sind.

Um nun zu entscheiden, welche der beiden Konfigurationen 2 oder 3 der Arabinose zukommt, verbindet man dieselbe mit Blausäure HCN, die sich bei allen Aldehyden u. Ketonen unter Bildung der Gruppen $^{-}CH(OH)^{-}CN$ bzw. $^{=}C(OH)^{-}CN$ anlagert, welche Gruppen sich in $^{-}CH(OH)^{-}COOH$, bzw. $^{=}C(OH)^{-}COOH$, also in Säuregruppen, überführen lassen: $H_2C(OH)^{-}(CH{\cdot}OH)_3{}^{-}CHO + HCN = H_2C(OH)^{-}(CH{\cdot}OH)_3{}^{-}CH(OH)^{-}CN$; diese Cyanhydrine lassen sich in einbasische Hexonsäuren $C_6H_{12}O_7 = H_2C(OH)^{-}(CH{\cdot}OH)_4{}^{-}COOH$ u. dann in zweibasische Hexonsäuren (Zuckersäuren) $C_6H_{10}O_8 = OC(OH)^{-}(CH{\cdot}OH)_4{}^{-}CO(OH)$ überführen, von denen, da sie 4 asym. C-Atome (die schräg gedruckten) mit gleichen Gruppen besitzen, 10 Isomere möglich u. bekannt sind, von denen hier nur die vier in Betracht kommen, welche sich von den beiden für die Erforschung der Arabinose in Betracht kommenden Konfigurationen 2 und 3 derselben durch Einlagerung der Gruppen HO-CH oder H-C-OH ableiten:

Digitized by Google



bezeichnet man die relative Lage der an den asym. C-Atomen A, B, C, D angelagerten Gruppen, wenn dieselben von H über die O–C–OH-Gruppe zur HO-Gruppe in der Uhrzeigerrichtung erfolgt mit +, u. wenn sie in entgegengesetzter Richtungerfolgt mit –, so ergibt sich, daß eine Aldopentose von der Konfiguration 2 zwei opt. aktive Säuren 2a u. 2b, eine Arabinose von der Konfiguration 3 hingegen eine opt. inaktive, nicht spaltbare Säure 3b u. eine opt. aktive Säure 3a liefern muß. Da nun Arabinose bei der Überführung in Zuckersäure zwei optisch aktive Stereoisomere liefert, so kann ihr nur die Konfiguration 2 zukommen.

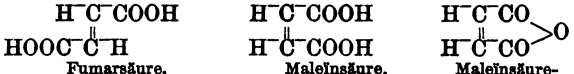
b. Bestimmung bei unges. Verbindungen.

Hier handelt es sich um Feststellung der geometrischen Isomerie, welche, im Gegensatz zur Spiegelbildisomerie, eine absolute ist, da sich für jede der beiden möglichen Isomerien die ihr eigentümliche Lagerung feststellen läßt. Weil aber bei geometrisch Isomeren die in ihnen vorhandenen, an der Reaktion nicht beteiligten Atomgruppen bei chem. Eingriffen leicht ebenfalls eine Änderung im Aufbau erleiden können, so ist die Genauigkeit der Methoden oft eine begrenzte.

Die Ortsbestimmungen beruhen hier meistens auf der Annahme, daß solche Atome u. Atomgruppen, welche innerhalb des Mol. miteinander reagieren, auch im Mol. räumlich benachbart sind; es werden daher Cis-Isomere (s. S. 63) durch Wasserabspaltung ringförmig verkettete Verb. bilden, während anderseits aus solchen ringförmig verketteten Verb. bei der Spaltung Cis-Isomere entstehen müssen.

Von den beiden Isomeren HOOC–CH=CH–COOH, der Fumar- u. der Maleïnsäure, kann nur letztere Wasser abspalten, unter Bildung des einen Atomring enthaltenden Maleïnsäureanhydrids, so daß nur hier die beiden COOH-Gruppen räumlich benachbart (also in Cis-Stellung sein können), während Fumarsäure kein Wasser abspalten kann u. daher für die beiden COOH-Gruppen derselben die Trans-Stellung angenommen werden muß:

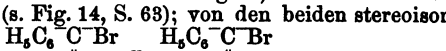
Digitized by Google



Fumarsäure, Trans-Stellung. | Maleïnsäure, Cis-Stellung. | Maleïnsäureanhydrid.

Ferner lassen sich Ortsbest. ausführen durch teilweise oder ganze Überführung von unges. Verb. in gesättigte u. auch aus der Überführung von gesättigten Verb. in unges. kann man mitunter auf die Konfiguration der letzteren schließen.

In Verb. mit dreifacher Bindung der C-Atome werden bei der Addition, z. B. von 2 Bromatomen, zuerst die Addenden unter Lös. von einer Doppelbindung angelagert werden, indem die durch 2 Flächen aneinander gebundenen C-Tetraeder sich nur so öffnen können, daß die beiden Addenden sich auf derselben Seite der Verbindungsachse der C-Tetraeder anlagern, daß also nur Cis-Verb. entstehen können (s. Fig. 14, S. 63); von den beiden stereoisomeren Tolanbromiden

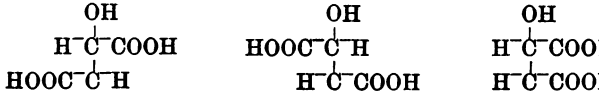


kann nur eines aus Tolan, $H_5C_6{-}C{\equiv}C{-}C_6H_5$, durch Bromaddition dargestellt werden u. daher muß dieses die erstere Konfiguration haben u. ebenso alle aus demselben dårstellbaren Derivate.

Werden in Verb. mit doppelter Bindung der C-Atome durch Addition die Doppelbindungen in einfache übergeführt, so entstehen, da ja Verb. mit Doppelbindung stets inaktiv sind, ebenfalls inaktive Additionsprodukte, selbst wenn durch die Addition asym. C-Atome entstehen; im letzteren Falle sind die Additionsprodukte entweder in opt. aktive Modif. spaltbar oder, infolge der intramolekularen Kompensation, nicht spaltbar (s. S. 61). Entsteht durch Addition ein asym. C-Atom, so muß dabei die Cis-Verb. die nicht spaltbare, die Transverb. die spaltbare Modif. liefern; z. B. gibt Maleïnsäure bei der Oxydation die nicht spaltbare, opt. inaktive Mesoweinsäure, Fumarsäure die opt. inaktive, aber in Rechts- u. Linksweinsäure spaltbare Traubensäure, welche beide Vorgänge nur durch dieselbe Strukturformelgleichung ausgedrückt werden können:

$$HOOC{-}CH{=}CH{-}COOH = HOOC{-}CH(OH){-}CH(OH){-}COOH.$$

Aus den Konfigurationsformeln, welche nach S. 61 den beiden opt. aktiven Weinsäuren u. der Mesoweinsäure zugelegt werden müssen, nämlich

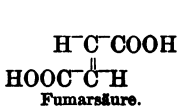


Opt. aktive Weinsäuren. | Mesoweinsäure.

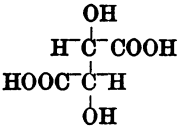
ergibt sich, daß den beiden ersteren gewissermaßen eine Transkonfiguration, der Mesoweinsäure aber eine Ciskonfiguration zukommt u. demnach auch erstere der Fumarsäure, letztere der Maleïnsäure.

Digitized by Google

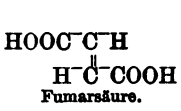
Die Entstehung der beiden aktiven Weinsäuren aus der Fumarsäure wird durch deren Konfigurationsformel erklärt, da man dieselbe auf folgende zwei Arten ausdrücken kann, welche aber identisch sind, da sie durch Drehung um 180° in der Papierebene zur Deckung gebracht werden können;



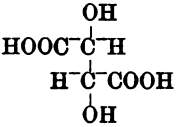
Fumarsäure.



Opt. akt. Weinsäure.



Fumarsäure.



Opt. akt. Weinsäure.

durch Lösung der Doppelbindung können sich 2 HO-Gruppen an die Fumarsäure anlagern u. es entstehen dadurch die beiden entgegengesetzt opt. akt. Weinsäuren, denn die Formeln derselben können durch Drehungen um 180° nicht mehr zur Deckung gebracht werden, sondern sind die Spiegelbilder voneinander.

Die Ortsbestimmung bei den stereoisomeren Polymethylenderivaten (S. 65) wird dadurch erschwert, daß nicht nur Cis-Dikarbonsäuren, sondern auch gewisse Trans-Dikarbonsäuren Anhydride bilden können, die aber von den Anhydriden der Cis-Säuren verschieden sind u. in diese übergeführt werden können. Anderseits sind solche Cis-Dikarbonsäuren, deren COOH-Gruppen durch mehrere C-Atome getrennt sind, schwer in Anhydride zu verwandeln. Solche Abweichungen lassen sich durch die räumlichen Unterschiede der COOH-Gruppen erklären, welche nicht nur durch die zwischengelagerten C-Atome, sondern auch durch die versch. Winkel der Valenzeinheiten der C-Atome (S. 65) bewirkt werden.

Eigenschaften der Stoffe.

Die Stoffe erkennt man an ihren Eigensch., d. h. an ihrer mittelbaren oder unmittelbaren Einw. auf unsere Sinnesorgane.

Zur Wiedererkennung eines einmal aufgefundenen oder dargestellten Stoffes müssen seine charakt. Eigensch., festgestellt u. beschrieben werden, d. h. diejenigen Eigensch. durch die er sich von anderen Stoffen vorwiegend unterscheidet.

Die Eigensch. eines bestimmten Stoffes von ganz versch. Herkunft zeigen stets genaue Übereinstimmung; es ist daher

Digitized by Google

die Ermittelung aller Eigensch. eines Stoffes eine Hauptaufgabe der Chemie.

Da die Zahl der Eigensch. eines Stoffes meist eine sehr große ist, so wäre es sehr umständlich, wenn man zu dessen Wiedererkennung alle seine Eigensch. feststellen müßte; hierzu genügt aber fast stets die Feststellung nur einiger besonders charakt. Eigensch., denn die Erfahrung zeigte, daß wenn zwei Stoffe in einigen ihrer Eigensch. übereinstimmen, sie dies auch in bezug auf alle ihre anderen Eigensch. tun.

Die Eigensch. eines jeden bestimmten Stoffes haben unter bestimmten äußeren Verhältnissen stets einen bestimmten Wert, der durch Änderung der äußeren Verhältnisse meistens eine bestimmte Änderung in seiner Größe erleiden kann; z. B. ist die spezif. Wärme eines Stoffes in festem, flüss. u. gasförmigem Zustand, sowie bei versch. Temp. eine versch. Größe.

Hingegen können die Eigensch. selbst nicht willkürlich an einem Stoffe geändert werden, ohne daß er sich dabei verändert; die Eigensch. eines Stoffes hängen namentlich ab von der Zusammensetzung und dem inneren Aufbau seines Moleküls und jede Änderung desselben bedingt eine Änderung seiner Eigenschaften.

Neben den Eigensch. sind an den Stoffen Erscheinungen wahrnehmbar, welche als Zustände der Stoffe bezeichnet werden; dieselben unterscheiden sich von den Eigensch. dadurch, daß sie einem Stoff willkürlich erteilt oder genommen oder an demselben geändert werden können, ohne daß der Stoff dadurch sich bleibend ändert; Zustandsänderungen sind Änderungen oder Umwandlungen der Energiearten der Stoffe, z. B. die Änderung des Aggregatzustands (S. 16), der Temp., elektr. Ladung, des Drucks, Strahlungsvermögens, des elektr. oder magnetischen Zustands; die Zustandsänderungen hängen ab vom Gleichgewicht u. der Bewegung der Moleküle, bzw. der dieselben umgebenden Äthermaterie.

Die Eigensch. der Stoffe lassen sich (jedoch nicht scharf) einteilen in physikalische, welche der Beobachtung an den unveränderten Stoffen zugänglich sind, u. in chemische, welche erst bei der Änderung der Stoffe wahrnehmbar werden; um die chem. Eigensch. eines Stoffes zu ermitteln, muß man also erforschen, wie derselbe sich unter versch. Einflüssen verändert, d. h. seine Zersetzungen, Umsetzungen und chemische Vereinigungen feststellen.

Die chem. Eigensch. eines Stoffes lassen sich häufig quantitativ nicht unmittelbar messen; da aber mit jeder Verän-

Digitized by Google

derung der chem. Eigensch. eine solche der physik. Eigensch. verknüpft ist, so können die leicht meßbaren Änderungen der physik. Eigensch. zur Messung der chem. Eigensch. dienen.

In qualitativer Beziehung bezeichnet man solche Eigensch., welche allen oder einer großen Anzahl von Stoffen zukommen, als allgemeine Eigensch.; in quantitativer Beziehung, d. h. wenn man die Eigensch. der Stoffe auf die Masseneinheit bezieht, gibt es nur eine einzige allgemeine Eigensch. derselben, nämlich die der Massenbeschleunigung, denn nur die Gravitationskonstante hat für alle Stoffe dieselbe Größe; es gibt theoretisch wohl kaum Stoffe, die in irgend einer Eigensch. vollständig quantitativ übereinstimmen, während praktisch, wegen der unvermeidlichen Fehler bei der Bestimmung, die gleichen Eigensch. versch. Stoffe quantitativ sich sehr nahe stehen können, weshalb man sich bei der Wiedererkennung eines Stoffes nicht mit der Feststellung einer einzigen Eigenschaft begnügen kann (s. S. 83).

Betrachtet man die Eigensch. der Verb. in bezug auf deren Zusammensetzung, Mol.-Gew. und Aufbau des Mol., so lassen sich dieselben als additive, kolligative und konstitutive Eigensch. unterscheiden.

1. Additive Eigenschaften.

Additive Eigensch. sind solche, welche lediglich von der Art u. der Anzahl der Atome im Mol. der Verb. abhängig sind, hingegen unabhängig von der Anordnung der Atome im Mol., indem diese Eigensch. sich so äußern, als ob die Atome der versch. Elemente im Mol. nur miteinander gemischt wären; der Zahlenwert der addit. Eigensch. erscheint einfach als die Summe der Zahlenwerte der das Mol. bildenden Atome.

Additive Eigensch. sind also unabhängig von der Mol.-Größe, über welche sie daher auch keinen Aufschluß geben können; hingegen sind die meisten additiven Eigensch. der Stoffe von deren Konstitution, sowie von den benachbarten Mol. mehr oder minder beeinflußt, so daß rein additives Verhalten selten ist; additiv ist z. B. das Mol.-Gew., die Mol.-Wärme, das Mol.-Volum der flüss. org. Stoffe bei deren Siedepunkt, die molekulare Verbrennungswärme.

2. Kolligative Eigenschaften.

Kolligative Eigensch. sind solche, welche nur vom Mol.-Gew. abhängen, also unabhängig von der Art u. Anzahl der das Mol. aufbauenden Atome und von deren Anordnung im Mol. sind, so daß sie für die Mol.-Gew. der verschiedenartigsten Stoffe die gleiche Größe besitzen und daher zur

Digitized by Google

Bestimmung des Mol.-Gew. derselben dienen können; hierher gehört das gasförmige Volum, denn die gleiche Anzahl von Mol. eines beliebigen Gases nimmt stets dasselbe Volum unter bestimmten Bedingungen ein (s. S. 20), der gleiche osmot. Druck usw. von Lös., welche die gleiche Anzahl von Mol. eines beliebigen Stoffes gelöst enthalten (S. 26), ferner die molekulare Oberflächenenergie (s. diese), sowie der Quotient von Verdampfungswärme/absol. Siedetemperatur, welcher für Mengen der verschiedensten flüss. org. Stoffe, die im Verhältnis ihres Mol.-Gew. stehen, nahezu gleich groß ist (DEPREZ-TROUTONsche Regel).

3. Konstitutive Eigenschaften.

Konstit. Eigensch. sind solche, welche außer von der Art und Anzahl der Atome im Mol. auch von der gegenseitigen Bindungsart der Atome, bzw. von deren Anordnung im Raume, bedingt sind; die konstit. Eigensch. werden häufig durch den Hinzutritt addit. Eigensch. beeinflußt; rein konstit. Eigensch. sind die opt. Aktivität, Lichtabsorption, Allotropie, Isomerie, die molekulare Leitfähigkeit und die molek. Dissoziationskonstanten organischer Säuren.

Beziehungen der physik. Eigenschaften der Stoffe zu ihrem Mol.-Gew. u. zum Aufbau ihres Moleküls.

Nachdem die Physik die Abhängigkeit der Eigensch. der Stoffe von äußeren Zustandsbedingungen statistisch quantitativ festgestellt hat, benutzt die physik. Chemie diese physik. Eigenschaftsgrößen der Stoffe, um deren Beziehungen zur Zusammensetzung u. Konstitution, bzw. Konfiguration (S. 57), der betr. Stoffe zu ermitteln, denn nicht die Beobachtung der einzelnen Eigensch., bzw. Erscheinungen, sondern die Erkenntnis der gegenseitigen Beziehungen derselben ist das ideale u. praktische Ziel der Naturwissenschaften u. daher auch der Chemie.

Nachfolgend werden diese Beziehungen der Übersichtlichkeit wegen an den Stoffen in ihren versch. Aggregatzuständen (S. 17) betrachtet.

1. Feste Stoffe.

Dieselben haben eine selbständige Gestalt, es ist also in ihnen eine freiwillige, gegenseitige Verschiebbarkeit der Mol.

Digitized by Google

nicht vorhanden, sondern es bewegen sich die Mol. um eine feste Gleichgewichtslage schwingend oder rotierend. Feste Stoffe treten organisiert (S. 4) oder kristallisiert oder amorph (s. unten) auf; manche sind in allen drei (z. B. Eiweiß) oder nur in den beiden letzteren Formen bekannt, in denen sie auch verschiedene physikalische Eigenschaften besitzen.

a. Übergang in den festen Zustand.

Alle Gase u. Flüss. können durch genügend starke Abkühlung in den festen Zustand übergeführt werden, d. h. der Übergang ist stets mit einer erheblichen Wärmeabgabe, der Erstarrungswärme (S. 91), verknüpft. Aus Lös. fester Stoffe erfolgt deren Abscheidung durch Verdampfen des Lösungsmittels. Findet die Abscheidung eines festen Stoffes im krist. Zustande statt, so geschieht dies für jeden bestimmten Stoff bei einer bestimmten Temp., dem Erstarrungspunkt (S. 90), während beim Abscheiden im amorphen Zustande ein ausgeprägter Erstarrungspunkt nicht vorhanden ist.

Stoffe, welche beim Übergang aus dem flüss. oder gelösten oder gasförmigen in den festen Zustand eine von ebenen Flächen begrenzte, regelmäßige Gestalt annehmen, heißen Kristalle.

Jeder kristallisierende Stoff hat eine ganz bestimmte Kristallform, die seine Erkennung erleichtern kann; scheidet sich derselbe aus einer Lös. ab, so hat der kleinste Kristall dieselbe Form wie der größte u. auch beim Wachsen der Kristalle in der Lös. ändert sich dieselbe nicht. Die Kristallform ist jedoch nur selten regelmäßig ausgebildet, so daß bei ein u. demselben krist. Stoffe die Gestalt und Ausdehnung der einzelnen Flächen versch. sein kann, niemals aber die Lage der Flächen zu den Achsen; die Winkel, welche die Flächen jedes kristallisierenden Stoffes miteinander verbinden, sind unveränderlich (Gesetz der Konstanz der Kantenwinkel).

Außer regelmäßiger Begrenzung zeigen Kristalle (ausgenommen die des regulären Systems) nach ihren versch. Ausbildungsrichtungen hin versch. Verhalten hinsichtlich ihrer Festigkeit, Härte, Elastizität, Wärmeleitung, Lichtbrechung. (Über die Bedeutung der letzteren für die Kristallbestimmung s. S. 94.)

Digitized by Google

Häufig, besonders bei raschem Erstarren, stören sich die Kristalle in ihrer Entwicklung, sie wachsen durcheinander, und man erhält einen kristallinischen Stoff; man erkennt die kristallinische Beschaffenheit einer Masse daran, daß sie beim Zerbrechen Andeutungen von Kristallisation zeigt, daß sich z. B. auf dem Bruche Flächen erkennen lassen, daß das Gefüge blätterig, strahlig oder körnig ist.

Stoffe, welche beim Übergang in den festen Zustand keine Andeutung von Kristallbildung zeigen, sondern auf dem Bruche muschelig oder glasartig erscheinen, heißen amorph; dieselben besitzen nach allen Richtungen hin gleiche Eigensch. und sind als stark unterkühlte Flüss. (S. 90) zu betrachten, da man viele Stoffe amorph erhält, wenn man ihre Schmelze rasch abkühlt; der amorphe Zustand ist fast immer unbeständig, denn amorphe Stoffe werden meist nach längerer Zeit von selbst kristallinisch.

Anderseits sind gewisse dickflüss. Tropfen bildende Stoffe bekannt, welche unterhalb gewisser Temp., wie viele Krist. das Licht doppelt brechen (S. 94) und daher als flüss. Kristalle bezeichnet werden; oberhalb einer bestimmten Temp., der Umwandlungstemp., verändern sie ihr Aussehen und ihre Doppelbrechung hört auf; jedenfalls sind in diesen Stoffen die Kräfte, welche die regelmäßige Anordnung der Mol. im Kristall bewirken, so gering geworden, daß schon die Schwere u. Oberflächenspannung (S. 97) eine Deformation zur Kugel (Tropfenform) herbeiführt.

Die Lehre von den Kristallformen heißt Kristallographie. Man kennt mehrere Tausende versch. Kristallformen, es gelingt aber, dieselben auf 6 Klassen oder Systeme zurückzuführen. Dies kann geschehen, indem man die Kristalle nach ihren Ausbildungsrichtungen vergleicht, welche Achsen genannt werden, d. h. man denkt sich Linien durch die Mittelpunkte der Kristalle so gelegt, daß die vorhandenen Flächen der Kristalle um diese Linien (Achsen) symmetrisch liegen; je nach der Zahl der Achsen, deren Länge u. Neigung lassen sich dann alle Kristalle in 6 Systeme einreihen.

Die Einreihung aller Kristallformen der 6 Systeme kann aber auch unter der Annahme von Symmetrieebenen statt Achsen erfolgen; unter Symmetrieebene versteht man eine Ebene, durch die man sich einen Kristall so in zwei Hälften geteilt denken kann, daß die eine Hälfte das Spiegelbild der anderen wird, d. h. daß den Flächen und Winkeln in der einen Hälfte des Kristalls Flächen

Digitized by Google

und Winkel in der anderen Hälfte spiegelbildlich gegenüberliegen. Nach den Kristallaxen oder Symetrieebenen lassen sich folgende 6 Kristallsysteme unterscheiden:

1. Reguläres oder tesserales System: 3 gleichlange Achsen, alle rechtwinkelig zueinander. — 9 Symmetrieebenen.

2. Quadratisches oder tetragonales System: 3 Achsen, davon 2 gleichlang, die dritte (Hauptachse) länger oder kürzer, alle rechtwinkelig zueinander. — 5 Symmetrieebenen.

3. Rhombisches System: 3 versch. lange Achsen, alle rechtwinkelig zueinander. — 3 Symmetrieebenen.

4. Monoklines oder monosym. oder klinorhombisches System: 3 versch. lange Achsen, davon 2 miteinander schiefe, mit der dritten Achse aber rechte Winkel bilden. — 1 Symmetrieebene.

5. Triklines oder asym. oder klinorhomboidisches System: 3 versch. lange Achsen, alle schiefe Winkel miteinander bildend. — Keine Symmetrieebene.

6. Hexagonales System: 4 Achsen, davon 3 gleichlang u. sich unter 60° schneidend, sowie eine vierte längere oder kürzere, senkrecht zur Ebene der 3 anderen. — 7 Symmetrieebenen.

Ein Stoff kann oft in mehreren versch., nicht voneinander ableitbaren Kristallformen auftreten u. heißt dann im allgemeinen polymorph oder heteromorph, u. falls seine Kristallformen 2, 3 usw. Kristallsystemen angehören, im speziellen dimorph, trimorph usw. (Calciumkarbonat ist als Aragonit rhombisch, als Kalkspat hexagonal); polymorphe Stoffe zeigen auch Unterschiede in anderen physik. Eigensch.; Polymorphie der Elemente (Schwefel tritt rhombisch u. monoklin auf) wird meistens als Allotropie (S. 46) betrachtet.

Die Umwandlungsfähigkeit polymorpher Stoffe ist verschieden; manche Stoffe lassen sich beliebig oft von der einen Kristallgestalt in die andere überführen u. heißen enantiotrope, andere Stoffe sind nur in der einen Kristallgestalt stabil, in der anderen labil u. nur die labile kann in die stabile übergehen, solche Stoffe heißen monotrope; für manche Stoffe ist die Darst. der Kristallform, in der sie sich in der Natur vorfinden, noch nicht gelungen, z. B. die des Kohlenstoffs als Diamant.

Versch. Stoffe können oft in einer gleichen Kristallgestalt auftreten u. heißen dann isomorph; z. B. sind isomorph Selen u. Tellur, ferner Arsen u. Antimon, ferner die Karbonate des Calciums $CaCO_3$, Magnesiums $MgCO_3$, Zinks $ZnCO_3$, Mangans $MnCO_3$, Eisens $FeCO_3$.

Isomorph im engeren Sinne heißen aber auch solche Elemente, welche, ohne selbst isomorph zu sein, isomorphe Verb. bilden können; z. B. kristallisiert Phosphor regulär, Arsen

Digitized by Google

aber rhombisch, beide werden aber isomorph genannt, da sie isomorphe Verb., z. B. KH_2PO_4 u. KH_2AsO_4, bilden können.

Isomorphe Verb. bestehen, abgesehen von den in ihnen enthaltenen isomorphen Elementen, aus den gleichen Elementen u. enthalten die Atome dieser Elemente in gleicher Anzahl u. Anordnung, so daß sie zur Bestimmung des Atomgew. dienen können (s. S. 35), jedoch sind anderseits Verb. von erwähnter Zusammensetzung nicht immer isomorph.

Charakt. ist für isomorphe Verb. zum Unterschied von Gemischen nicht isomorpher Verb., daß letztere aus Lös. in ihren scharf unterschiedenen Formen auskristallisieren, während erstere einheitliche Kristalle abscheiden, welche aus den in beliebigen Mengen gemischten Mol. der isomorphen Verb. bestehen u. Mischkristalle heißen; dieselben unterscheiden sich von mechan. Mischungen versch. Kristalle durch ihre vollkommene Gleichartigkeit, welche sich in der stetigen Änderung der Eigensch. mit der Änderung der Zusammensetzung zeigt.

Die Eigensch. der Mischkristalle sind additive, z. B. deren geometrische Eigensch., das spezif. Gew., das Brechungsvermögen, die Winkel der opt. Achsen; diese Additivität erinnert so sehr an die der Lös., daß man Mischkristalle als feste Lös. betrachtet.

Über Beziehungen opt. isomerer Verb. zu deren Kristallgestalt s. Enantiomorphie S. 59.

Über Beziehungen der Lichtbrechung zur Kristallgestalt S. 94.

b. Übergang in den flüss. u. gasförmigen Zustand.

Die Mol. fester Stoffe schwingen um eine Gleichgewichtslage und durch Erwärmen werden sie in eine lebhaftere u. weitere Schwingung versetzt (Ausdehnung erwärmter Stoffe), durch welche schließlich die Kohäsion so weit überwunden wird, daß sie die Mol. nicht mehr in die Gleichgewichtslage bringen kann, weshalb der Stoff flüss. wird (schmilzt); zur Überwindung der Kohäsion wird dabei eine gewisse Wärmemenge verbraucht (die Schmelzwärme), so daß die Temp. konstant bleibt, bis alles geschmolzen ist.

Wird die Erwärmung bis alles geschmolzen ist fortgesetzt, so wird sowohl an der Oberfläche (Verdunstung), als auch innerhalb der Flüss. die Bewegung der Mol. derart gesteigert, daß die Kohäsion immer mehr überwunden wird u. die Mol. in den über der Flüss. befindlichen Raum hinausfliegen, also immer mehr Stoffteilchen in den Gaszustand übergehen, und schließlich wird die Bewegung der Mol. so lebhaft, daß sie den Druck der Flüss. u. der auf dieser lastenden Luft vollkommen überwinden u. die Flüss. zu sieden

Digitized by Google

beginnt, worauf die Temp. (der Siedepunkt) konstant bleibt, bis alles vergast ist, da jetzt alle zugeführte Wärme (die Verdampfungswärme) zur Arbeit des Zerreißens der letzten Bande der Kohäsion verbraucht wird. Viele feste Stoffe können aber ihren Aggregatzustand durch Temperaturerhöhung nicht ändern, ohne dabei eine Spaltung zu erleiden.

Feste Stoffe, die verflüssigt werden können, heißen schmelzbar, wenn sie verdampft werden können, flüchtig.

Jeder feste Stoff besitzt, ebenso wie jeder flüss. bei einer best. Temp. einen best. Dampfdruck, der allerdings bei gew. Temp. meistens äußerst klein, aber doch die Ursache ist, daß sich manche Stoffe schon bei gew. Temp. verflüchtigen können.

Schmelzpunkt heißt die Temp., bei der ein Stoff flüss. wird; derselbe ist für jeden reinen, kristallisierbaren, unzersetzt schmelzenden Stoff eine best. Größe u. daher für die Charakterisierung der Stoffe u. als Zeichen für deren Reinheit wichtig; amorphe Stoffe haben keinen ausgeprägten Schmelzpunkt, sondern erweichen allmählich.

Der Schmelzpunkt fällt mit dem Gefrier- oder Erstarrungspunkt des geschmolzenen Stoffes zusammen; manche Stoffe können unter Umständen unter ihren Erstarrungspunkt abgekühlt werden, ohne daß sie fest werden; man kann z. B. Wasser bei Vermeidung jeder Erschütterung unter 0° abkühlen, ohne daß es gefriert; beim Erschüttern verwandelt es sich aber plötzlich in Eis, wobei seine Temp. wieder auf den Schmelzpunkt steigt (S. 86).

Stoffe, welche unter gewissen Bedingungen auch unterhalb ihres Schmelzpunktes, der zugleich ihr normaler Erstarrungspunkt ist, geschmolzen bleiben, heißen überkaltete, unterkühlte, überschmolzene (Analogie mit übersättigten Lösungen S. 96).

Durch Erhöhung des äußeren Drucks wird der Schmelzpunkt bei den meisten Stoffen, welche unter Volumvergrößerung schmelzen, erhöht; bei Eis, Wismut u. einigen anderen Stoffen, welche unter Volumverminderung schmelzen, wird er erniedrigt.

Durch Verminderung des äußeren Drucks können alle schmelzbaren Stoffe direkt in Dampfform übergehen, sobald dieser Druck niedriger geworden ist, als der Dampfdruck, welchen sie bei ihrem Schmelzpunkt haben. Z. B. schmilzt Eis bei 0° u. hat dabei eine Dampfspannung von 4,6 mm, wird aber der äußere Druck unter 4,6 mm verringert, so verdampft das Eis ehe es seinen Schmelzpunkt erreicht.

Digitized by Google

Viele feste Stoffe (Merkurochlorid, Ammoniumchlorid, Arsenmetall, Arsentrioxyd, viele C-Verb.) verdampfen beim Erhitzen unter norm. Luftdruck ohne zu schmelzen, da ihre Dampfspannung schon beim Schmelzpunkt größer ist als der Luftdruck; vermehrt man daher den äußeren Druck, bis er der Dampfspannung gleichkommt, so kann der Stoff geschmolzen werden.

Der Druck, unterhalb welchen feste Stoffe nicht mehr schmelzen, sondern direkt verdampfen, heißt ihr Sublimationsdruck.

Die Verwandlung eines festen Stoffes in Dampf und die Wiederverdichtung des Dampfes in den festen Zustand heißt Sublimation; dieselbe dient zur Trennung flüchtiger von nichtflüchtigen Stoffen. Der nur innerhalb geringer Grenzen schwankende Luftdruck kann bei Schmelzpunktsbestimmungen vernachlässigt werden.

Beginnt ein Stoff zu schmelzen, so bringt die Wärmemenge, welche zugeführt wird bis alles geschmolzen ist (die Schmelzwärme, S. 89), keine Temperaturerhöhung hervor, und anderseits gibt ein geschmolzener Stoff beim Erstarren dieselbe Wärmemenge ab, die er beim Schmelzen aufnahm, ohne dabei eine Temperaturerniedrigung zu erleiden (die Erstarrungswärme).

Schmelz- oder Erstarrungswärme nennt man die Anzahl Wärmeeinheiten (s. Thermochemie), welche verbraucht wird um 1 g oder 1 kg eines festen Stoffes in Flüssigkeit derselben Temp. zu verwandeln; multipliziert man die Schmelzwärme mit dem Mol.-Gew., so erhält man die molekulare Schmelzwärme.

Über die Anw. der Schmelzpunktserniedrigung von Stoffen, welche geringe Mengen eines anderen Stoffes gelöst enthalten, zur Bestimmung des Mol.-Gew. der letzteren s. S. 28 c.

Die Schmelzpunkte mancher org. Verb. zeigen Beziehungen zu deren Konstitution u. sind daher wichtige Hülfsmittel bei der Feststellung derselben.

Im allgemeinen ist der Schmelzpunkt eines Stoffes um so niedriger, je einfacher dessen Mol. aufgebaut ist; daher ist z. B. bei isomeren Verb. der Schmelzpunkt um so höher, je mehr Seitenketten dieselben enthalten.

Bei disubstituierten Benzolverb. besitzt die Paraverb. fast stets höheren Schmelzpunkt als die Ortho- u. Metaverbindung.

Bei den normalen Säuren der Ameisensäure- und Oxalsäurereihe erhöht der Eintritt einer CH_2-Gruppe den Schmelzpunkt, während der nächste ihn wieder erniedrigt, so daß also Glieder mit ungerader Anzahl von C-Atomen niedriger schmelzen, als die beiden benachbarten mit gerader Anzahl von C-Atomen; z. B. schmilzt Ameisensäure, CH_2O_2, bei $+8{,}4^0$, Essigsäure, $C_2H_4O_2$, bei $+17^0$, Propionsäure, $C_3H_6O_2$, bei -22^0, Buttersäure, $C_4H_8O_2$, bei -8^0.

Über die Anwend. der Gefrierpunktserniedrigung von Flüss., welche geringe Mengen anderer Stoffe gelöst enthalten, zur Bestimmung des Mol.-Gew. s. S. 25.

Über die Beziehungen zwischen der molekularen Gefrierpunktserniedrigung von Flüss. u. der Schmelzwärme der betr. Flüss. hat VAN'T HOFF eine Gleichung aufgestellt, welche eine einfache Be-

Digitized by Google

rechnung der sonst nur auf dem umständlichen kalorimetrischen Wege festzustellenden Schmelzwärme gestattet.

c. Volumverhältnisse.

Das Gewicht der Volumeinheit eines Stoffes heißt dessen spezif. Gew.; letzteres gibt also die Zahl der Gramme an, welche 1 ccm des betr. Stoffes wiegt (über etwaige Abweichungen zwischen spezif. Gew. u. Dichte bei gasförmigen Stoffen s. diese); das spezif. Gew. ist für jeden Stoff eine bestimmte Größe u. daher für die Charakterisierung der Stoffe u. für deren Reinheit wichtig.

Bei isomeren u. allotropen Stoffen ist das spez. Gew. verschieden, bei den Metallen schwankt es etwas, je nach deren Bearbeitung; z. B. ist für natürliches Kupfer das spezif. Gew. 8,94, für geschmolzenes 8,92, für gehämmertes 8,95; bei sehr starken Drucken nehmen die spezif. Gew. der Metalle zu u. bei weiterer Pressung wieder ab.

Das Volum der Masseneinheit eines Stoffes heißt dessen spezif. Volum; das letztere gibt also die Zahl der Kubikzentimeter an, welche 1 g des betr. Stoffes einnimmt u. heißt daher auch Grammvolum; z. B. hat Lithium das spezif. Gew. 0,59, d. h. 1 ccm desselben wiegt 0,59 g; demnach wird das spezif. Volum des Lithiums, d. h. das Volum, welches 1 g desselben einnimmt, 1,69 ccm betragen, denn 0,59 g : 1 ccm = 1,00 g : x ccm ($x = 1{,}69$).

Weder das spezif. Gew. noch das spezif. Volum eines Stoffes läßt regelmäßige Beziehungen zu dessen Eigensch. erkennen, hingegen ist dies der Fall, wenn man aus dem spezif. Gew. eines Stoffes den Raum berechnet, welcher von dem Atomgew. bzw. Mol.-Gew., desselben eingenommen wird u. welcher Atomvolum bzw. Molekularvolum heißt.

Das Atomvolum bzw. Mol.-Volum gibt die Zahl der Kubikzentimeter an, welche 1 Grammatom, bzw. 1 Grammolekül, des betr. Stoffes einnimmt.

Durch Division der dem Atomgew. entspr. Grammenge (= Grammatom) eines Elements durch dessen spez. Gew. erhält man sein Atomvolum; z. B. hat Lithium das Atomgew. 7,01, das spezif. Gew. 0,59 u. folglich das Atomvolum 11,9, denn 0,59 g : 1,00 ccm = 7,01 g : x ccm ($x = 11{,}9$).

Die Eigensch. der Elemente sind vor allem Funktionen vom Atomvolum u. Atomgewicht.

Digitized by Google

Durch Division der dem Mol.-Gew. entspr. Grammenge (= Grammolekül oder Mol) einer Verb. durch deren spezif. Gew. erhält man das Molekularvolum (= Molvolum).

Bei einer Anzahl fester Verb. ist deren Mol.-Volum eine additive Eigensch., d. h. dasselbe ist gleich der Summe der Atomvolume; z. B. Mol.-Volum von ZnS = 24,8, Atomvolum von Zn = 15,7, von S = 9,1.

Das Atomvolum eines Elements ändert sich in den versch. Verb. desselben u. zwar wird es um so kleiner, je größer die Affinität des Elements zu dem Element ist, mit dem es sich verbindet; auch beim Übergang eines Elements von dem freien in den gebundenen Zustand, sowie beim Wechsel der Wertigkeit eines Elements findet häufig eine große Änderung des betr. Atomvolums statt; ferner kann das Atomvolum bei den versch. allotropen Modif. eines Elements versch. groß sein.

Die Änderungen der Atomvolume werden verständlich, wenn man bedenkt, daß die meßbaren relativen Atomvolume nicht nur das von der Materie als solche eingenommene relative Volum, sondern auch die zwischen den Atomen vorhandenen mit Äthermaterie erfüllten Zwischenräume umfassen (s. S. 17 u. VAN DER WAALSsche Gleichung).

d. Wärmekapazität.

Die Wärmekapazität, Wärmeaufnahmefähigkeit oder spezif. Wärme, d. h. die zur Erhöhung der Temp. der Masseneinheit eines Stoffes um einen Grad nötige Wärmemenge (s. S. 34), ist bei den flüss. u. festen Stoffen von den äußeren Umständen ziemlich unabhängig. Sie ist für die allotropen Modif. eines Elements, sowie für jeden Aggregatzustand eines Stoffes verschieden u. nimmt mit der Temp. des betr. Stoffes zu; beim Schmelzpunkt ist die spezif. Wärme der entstandenen Flüss. größer, als wenn der Stoff fest ist, denn die Flüss. braucht mehr Wärme zur gegenseitigen Verschiebung der Mol. Berechnet man die spezif. Wärme statt auf 1 g eines Elements auf dessen Atomgew., so erhält man die Atomwärme, welche bei allen festen Elementen eine Konstante ist u. daher zur Bestimmung des Atomgew. dienen kann (s. S. 34).

Die Atomwärme der Elemente bleibt in deren festen Verb. unverändert, daher ist die Mol.-Wärme der festen Verb. eine additive Eigenschaft, d. h. sie ist gleich der Summe der Atomwärmen (NEUMANN-JOULEsches Gesetz).

Man kann daher aus der Mol.-Wärme einer festen Verb. die Atomwärme für den festen Zustand solcher Elemente bestimmen, die in diesem Zustande nur schwer zu erhalten bzw. zu behandeln

Digitized by Google

sind; z. B. ist die spezif. Wärme des Silberchlorids AgCl = 0,089, dessen Mol.-Gew. = 143,3, folglich dessen Mol.-Wärme 0,089 × 143,3 = 12,6; da die Atomwärme des Silbers (nach S. 34) = 6,4 ist, so muß die Atomwärme des festen Chlors 12,6 − 6,4 = 6,2 sein u. ist daher der Atomwärme der anderen festen Elemente gleich.

e. Lichtbrechung.

Jeder Lichtstrahl, der in ein anderes Medium eindringt, wird gebrochen, d. h. von seiner Richtung abgelenkt.

Gase, Flüss., amorphe Stoffe u. Kristalle des regulären Systems (S. 88) zeigen eine einfache Lichtbrechung, während alle anderen Kristallsystemen angehörige Krist. eine doppelte Lichtbrechung zeigen, d. h. der durch sie gehende Lichtstrahl ist nach seinem Austritt in zwei gebrochene Lichtstrahlen zerlegt, welche dabei auch zugleich senkrecht zueinander polarisiert wurden.

Die Krist. des quadratischen u. hexagonalen Systems heißen opt. einachsige, weil auch in ihnen eine ganz bestimmte Richtung existiert, in welcher der hindurchgehende Lichtstrahl nur einfach gebrochen wird; die Krist. des rhombischen, monoklinen u. triklinen Systems heißen optisch zweiachsige Krist., weil es auch in ihnen zwei ganz bestimmte Richtungen gibt, in denen der durchgehende Lichtstrahl nur einfach gebrochen wird; diese Erscheinungen sind darauf zurückzuführen, daß die zwischen den Kristallmolekülen eingelagerte Äthermaterie, welche ja die Fortpflanzung des Lichtes bewirkt, je nach den versch. mit der betr. Kristallstruktur zusammenhängenden Richtungen, versch. Dichtigkeit u. Elastizität hat.

Die erwähnten Eigensch. der Kristalle ermöglichen es, aus denselben auf die Zugehörigkeit der betr. Krist. zu einer bestimmten Kristallgruppe zu schließen, also unter Umständen noch kristallographische Bestimmungen auszuführen, wo eine Winkelmessung der Krist. (S. 86) unmöglich ist, da diese durch äußere Umstände unkenntlich oder verändert wurden.

f. Lichtdrehung.

Viele Verb. drehen die Schwingungsebene eines durch sie gehenden polar. Lichtstrahles nach rechts oder links u. heißen deshalb rechts- oder linksdrehend, allgemein optisch aktiv oder zirkularpolarisierend.

Eine kleine Anzahl von Verb. tut dies nur im festen krist. Zustande u. die meisten dieser festen Verb. verlieren ihre opt. Aktivität beim Übergang in den flüssigen oder gelösten Zustand, so daß dieselbe nicht von dem inneren, sondern nur von dem äußeren Aufbau der Mol. abhängen

Digitized by Google

kann (s. S. 60), hierher gehören z. B. Chlorate, Bromate, Perjodate, Quarz, Zinnober, Schlippesches Salz und nur wenige org. Verb., z. B. Benzil u. Guanidinkarbonat.

Alle festen, durchsichtigen Stoffe erlangen auch, ebenso wie alle flüss. u. gasförmigen Stoffe, die Fähigkeit, die Schwingungsebene eines durch sie gehenden polar. Lichtstrahls zu drehen, wenn man sie zwischen die Pole eines starken Magneten bringt (s. S. 103).

g. Spektra.

Glühende feste Stoffe geben ein zusammenhängendes Spektrum, das unabhängig von der Natur der Stoffe ist; hingegen geben viele durchsichtige, gefärbte, feste Stoffe ein für sie charakt. Absorptionsspektrum (s. Spektra gasförmiger Stoffe).

2. Flüssige Stoffe.

Dieselben haben keine selbständige Gestalt, sondern diese ist von der Form der Gefäße abhängig, in denen sie sich befinden. Ihre Mol. haben keine bestimmte Gleichgewichtslage mehr u. besitzen daher außer der schwingenden u. rotierenden Bewegung auch eine fortschreitende, so daß jedes Mol. nach u. nach von anderen Nachbarmol. umgeben wird.

Aus molekular-theoretischen Betrachtungen über die Kapillaritätserscheinungen gelang es, eine Vorstellung von der Größe der Flüssigkeitsmol. zu gewinnen; es hat sich ergeben, daß bei Flüssigkeitsmol. häufig Assoziation eintritt, d. h. häufig sind die Mol. einer Flüss. ein Vielfaches der Mol. desselben Stoffes in Gasform. Assoziiert sind die Flüssigkeitsmol. von Wasser, sämtlichen Alkoholen, Glykolen, org. Säuren, den meisten Ketonen, Propionitril, Nitroäthan, Phenol, Salpetersäure, Schwefelsäure usw.; letztere hat z. B. bei mittlerer Temp. das Mol. $(H_2SO_4)_3$.

a. Übergang in den gasförmigen u. festen Zustand.

Beim Erhitzen auf eine best. Temp. (Siedepunkt) werden alle unzersetzt flüchtigen Flüss. dampfförmig, jedoch findet auch bei jeder niedrigeren Temp. schon Dampfbild. statt.

Findet Dampfbild. bloß an der Oberfläche einer Flüss. statt, so nennt man es Verdunstung, erfolgt dieselbe auch im Innern einer Flüss., so nennt man es Sieden.

Jede Flüssigkeit siedet, wenn die Spannkraft ihrer Dämpfe ebenso groß ist, wie der äußere Druck; als Siedepunkt wird stets die Temp. angenommen, bei welcher die

Digitized by Google

Spannkraft der Dämpfe einem äußeren Druck von 760 mm Quecksilberhöhe gleichkommt; der Siedepunkt ist um so niedriger, je geringer der äußere Druck ist u. umgekehrt; die Änderung des äußeren Druckes ändert den Siedepunkt der versch. Flüss. in ganz versch. Grade.

Viele Stoffe, welche sich beim Sieden unter Luftdruck zersetzen, lassen sich unter vermindertem äußeren Druck unzersetzt verdampfen.

Der Siedepunkt ist für jeden reinen, unzersetzt sied. Stoff eine konstante Größe u. daher für die Charakterisierung der Stoffe u. als Zeichen für deren Reinheit wichtig.

Unter Umständen kann man den äußeren Druck viel geringer machen, als der Spannkraft der Dämpfe der Flüss. entspricht, ohne daß dieselbe siedet (überhitzte Flüss., Analogie mit überkalteten Substanzen s. S. 90).

Beginnt eine Flüss. zu sieden, so bleibt die Temp. konstant, solange das Sieden dauert; man nennt die Anzahl Wärmeeinheiten, welche verbraucht wird, um 1 g oder 1 kg einer Flüss. in 1 g oder 1 kg Dampf derselben Temp. zu verwandeln oder welche frei wird, wenn 1 g oder 1 kg Dampf in 1 g oder 1 kg Flüss. derselben Temp. verwandelt wird, Verdampfungswärme.

Die molekulare Verdampfungswärme ist der absoluten Siedetemp., d. h. der auf den absoluten Nullpunkt − 273 bezogenen Siedetemp., proportional; s. ferner S. 85.

Isomere Stoffe haben versch., oft aber auch gleiche oder naheliegende Siedepunkte; z. B. sieden Butylvalerat, Propylhexanat, Äthylheptanat, alle $C_9H_{18}O_2$ bei 185°; je komplizierter das Mol. einer Verb. aufgebaut, bzw. konstituiert ist, um so höher liegt deren Siedepunkt, u. um so leichter findet Zersetzung beim Erhitzen statt; z. B. siedet O_2 bei − 181°, O_3 bei − 106°, NO bei − 154°, N_2O bei − 87°, N_2O_4 bei + 26°, N_2O_5 bei + 50°.

Die Siedepunktbestimmung ist ein wichtiges Hilfsmittel zur Erforschung der Konstitution org. Verb. Verb. mit gleicher Atomverkettung, die sich um je eine CH_2-Gruppe unterscheiden, zeigen annähernd gleiche Abstände der Siedepunkte, während isomere Verb. mit anderer Atomverkettung erheblich im Siedepunkte voneinander abweichen; z. B.

		Siedepunkt		
Äthylalkohol	C_2H_6O	78,4°	19	Differenz.
Normalpropylalkohol	C_3H_8O	97,4°		
Normalbutylalkohol	$C_4H_{10}O$	115,0°	19,6	„
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	119°	22	„
Propionsäure	$C_3H_6O_2$	141°		
Normalbuttersäure	$C_4H_8O_2$	162°	21	„

Bei den isomeren, aliph. Verb. hat die normale Verb. stets den höchsten Siedepunkt; je mehr die Kohlenstoffkette der Verb. verzweigt ist, desto niedriger ist der Siedepunkt.

Digitized by Google

Bei disubstituierten Benzolverb. besitzt die Orthoverb. fast stets einen niedrigeren Siedepunkt als die Meta- u. Paraverb.

Der Übergang flüss. Stoffe in den festen Zustand wurde schon S. 86 besprochen.

b. Oberflächenspannung.

Während Gase ihr Volum zu vergrößern suchen, streben Flüss. danach, ihr Volum zu verkleinern; im Innern einer Flüss. befindet sich jedes Mol. nach allen Seiten hin unter den gleichen Einflüssen u. kann sich daher bewegen, als wenn überhaupt keine Kräfte auf dasselbe einwirkten; gelangt jedoch ein Mol. an die Oberfläche einer Flüss., so wird es nach innen gezogen, da es an der Oberfläche nur auf der Seite der Flüss. von anderen Mol. umgeben ist, die es anziehen; einer Bewegung der Mol. aus der Flüss. hinaus, also dem Verdampfen einer Flüss., setzen sich also erhebliche Kräfte entgegen.

Jede Flüss. strebt infolge des nach innen wirkenden Zuges danach, ihre Oberfläche möglichst zu verkleinern, weshalb sie der Wirkung der Schwere entzogen (z. B. in einer anderen mit ihr nicht mischbaren Flüss. vom gleichen spez. Gew. suspendiert) stets Kugelgestalt annimmt; die Kraft, welche die Verkleinerung der Oberfläche einer Flüss. zu bewirken sucht, heißt Oberflächenspannung; dieselbe hängt ab von der Temp. u. der chem. Natur der Flüss. u. läßt sich am einfachsten mit Hülfe der Kapillaritätserscheinung bestimmen, welche mit flüss. Verb., bzw. Lös. fester Verb., in sehr engen Glasröhren (sog. Kapillarröhren) von bestimmtem inneren Durchmesser eintreten. Aus dem Prinzip, daß Flüss. stets die kleinste Oberfläche zu bilden suchen, lassen sich theoretisch die Kapillaritätserscheinungen ableiten u. beweisen, daß die für jede best. Flüss. vorhandene Konstante der Oberflächenspannung auch der Kapillaritätskonstante derselben entspricht; man kann daher die Oberflächenspannung mit Hülfe der Höhe bestimmen, zu welcher eine flüss. Verb., bzw. Lös. einer festen Verb., in sehr enger Glasröhre (sog. Kapillarröhre) von bestimmtem inneren Durchmesser ansteigt; die Konstante ist von der Natur der Flüss. u. deren Temp. abhängig; sie ist beim Schmelzpunkte gewisser Salze abhängig von der Anzahl der Metallionen im Mol. derselben u. gestattet daher Schlüsse auf die Größe des Mol.-Gew. dieser Salze bei ihrem Schmelzpunkt.

Elektrolyte ändern in wäßriger Lös. die Konstante nur wenig, während viele org. Stoffe schon in Spuren dem Wasser zugesetzt die Konstante ganz bedeutend verkleinern; diese Erniedrigungen verhalten sich z. B. für gelöste org. Verb. der homologen Reihen wie $1:3:3^2$, also stehen dieselben in verdünntesten Lös. von 1 Mol. Methyl u. 1 Mol. Kaprylalkohol wie $1:3^5$ (Nachweis von Fuselölen in Weingeist durch die Kapillaritätskonstante).

Der Zusammenhang zwischen Konstitution u. Oberflächenspannung tritt aber erst dann hervor, wenn man für letztere eine Größe aufstellt, welche sich auf chem. vergleichbare Mengen be-

Digitized by Google

zieht; diese Größe ist die aus der Konstante der Oberflächenspannung u. dem Molekularvolum ableitbare Oberflächenenergie; dieselbe nimmt proportional der Temp. ab, um beim absoluten Nullpunkt gleich Null zu werden, wobei für alle homogenen Flüss. der Temperaturkoeffizient dieser Abnahme derselbe, also eine Konstante ist; die mol. Oberflächenenergie ist also eine kolligative Eigensch., u. ihre Konstante gestattet daher, aus ihr das Mol.-Gew. einer homogenen Flüss. annähernd abzuleiten, denn die Gewichtsmengen versch. Flüss., welche denselben Temperaturkoeffizienten zeigen, müssen zueinander im Verhältnisse der betr. Mol.-Gew. stehen.

c. Volumverhältnisse.

Das spezif. Gew. ist für isomere, flüss. Verb. verschieden Die Beziehungen des spezif. Gew. zu den Eigensch. der flüss. Stoffe treten ebenfalls erst bei Betrachtung ihrer Atom- bzw. Molekularvolume hervor (s. S. 92).

Das Molekularvolum kann bei flüss. org. Verb., wenn man sie bei best. Temp., z. B. bei ihren Siedepunkten, vergleicht, mitunter Aufschlüsse über die Konstitution der betr. Verb. geben; so zeigen z. B. manche homologe Reihen für jede Zunahme einer CH_2-Gruppe eine Zunahme des Mol.-Vol. von annähernd 22 (Äthylalkohol, Mol.-Vol. = 62,5, Butylalkohol, Mol.-Vol. = 84,8 usw.), wenn sie dieselbe Atomverkettung besitzen, u. lassen in vielen Fällen Abweichungen auf andere Atomverkettungen schließen.

Cl- oder Br-Atome, die für H-Atome in org. Verb. eintreten, haben ein größeres Atomvolum, wenn sie an ein u. dasselbe C-Atom gebunden sind, als wenn an versch. C-Atome.

Wie für feste Stoffe ist auch für flüss. Stoffe die Gültigkeit der Gasgesetze vorhanden, wenn diese Gesetze in Form der VAN DER WAALSschen Gleichung (S. 109) betrachtet werden; z. B. stehen Gesamtvolum, Kovolum u. Außenvolum (s. S. 110) bei der kritischen Temp., sowie auch bei anderen übereinstimmenden Temp., zueinander in multiplen Verhältnissen (Analogie mit dem GAY-LUSSACschen Volumgesetz, S. 13).

d. Wärmekapazität.

Die spez. Wärme von Flüss. ist mit der Temp. veränderlich u. nimmt im allgemeinen mit derselben zu, nur beim Quecksilber ab; beim Wasser ist die Zunahme sehr gering; dasselbe besitzt auch, nach dem Wasserstoffgas, die größte spezif. Wärme unter allen bekannten Stoffen.

Beziehungen zwischen den Eigensch. u. den spezif. Wärmen von Flüss. sind nur vereinzelt gefunden worden u. zwar nicht bei Betrachtung von deren Mol.-Wärmen, sondern von deren auf gleiche Gewichtsmengen bezogenen spezif. Wärmen.

e. Lichtbrechung.

Jeder durchsichtige Stoff zeigt ein bestimmtes Lichtbrechungsvermögen u. der Quotient aus dem Sinus des

Digitized by Google

Brechungswinkels (r) in den Sinus des Einfallwinkels (i) ist für jeden Stoff eine konstante Größe, welche Brechungskoeffizient oder Brechungsindex (n) heißt: $\sin i/r = n$; derselbe ist ein wichtiges Hülfsmittel zur Charakterisierung der Stoffe u. zur Prüfung auf ihre Reinheit; er ist jedoch abhängig von der Wellenlänge der betr. Lichtstrahlen, weshalb man denselben für gelbes (Natrium-) Licht bestimmt; ferner ist er abhängig von der Dichte (= dem spezif. Gewichte d) des betr. Stoffes, also von dessen Druck, Temp. u. Aggregatzustand; mit Hülfe der Lorenz-Lorentzschen Formel $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d} = R$, erhält man aber einen Wert R, welcher nicht mehr von der Dichte, sondern nur noch von der chem. Natur von 1 g des betr. Stoffes abhängt (denn $1/d$ ist das Volum, welches 1 g einnimmt) und spezif. Brechungsvermögen oder Refraktionskonstante heißt.

Das Produkt aus dem spezif. Brechungsvermögen eines Elementes mit dessen Atomgew. heißt Atomrefraktion und läßt sich meistens nur indirekt durch Vergleichung von Verb. mit gleichen Unterschieden in der Zusammensetzung berechnen; z. B. findet man die Atomrefraktion des Kohlenstoffs, wenn man die Mol.-Refraktionen zweier Verb. vergleicht, welche sich nur um den Gehalt von 1 C-Atom voneinander unterscheiden.

Das Produkt aus dem spezif. Brechungsvermögen einer Verb. mit deren Mol.-Gew. heißt Molekularrefraktion; dieselbe ist annähernd gleich der Summe der Atomrefraktionen, ist also eine additive Eigensch.; dieselbe wird aber durch die Konstitution mehr oder minder stark geändert.

Z. B. wird dieselbe in Verb., welche Atome in doppelter oder höherer Bindung enthalten, verschieden erhöht. In homologen Verb. wächst sie für jede CH_2-Gruppe konstant um etwa 4,5 Einheiten, wird aber für jede Doppelbindung zweier C-Atome um 1,8 Einheiten, für jede dreifache Bindung um 2,2 Einheiten erhöht; man kann daher aus Molekularrefraktion von org. Verb. mit bekannter Zusammensetzung auf deren Konstitution schließen, indem man die Summe der Atomrefraktionen berechnet und aus etwaigen Abweichungen von der direkt durch den Versuch gefundenen Molekularrefraktion auf die Konstitution schließt; auch zur Prüfung auf die Reinheit von Verb. mit bekannter Konstitution kann die Refraktionskonstante dienen, indem die bei der Berechnung und durch den direkten Versuch gefundenen Zahlen bei reinen Verb. nahezu übereinstimmen müssen; z. B. zeigt Geraniol, $C_{10}H_{18}O$, eine Refraktionskonstante, welche um 3,6 Einheiten höher ist, als sich

Digitized by Google

durch Addition der Atomrefraktionen seiner Bestandteile berechnet, so daß in demselben 2 Doppelbindungen der C-Atome vorhanden sein müssen; da aber für 1 Mol. der Formel $C_{10}H_{18}O$ mit 2 Doppelbindungen von C-Atomen der Theorie nach sich keine Formel mit ringförmigen Atomkomplexen aufstellen läßt, so ergibt sich aus der Molekularrefraktion des Geraniols der weitere Schluß, daß dasselbe die C-Atome in kettenförmiger Anordnung enthält.

Lichtbrechung u. Raumerfüllung stehen in engem Zusammenhange; theoretische Betrachtungen gestatten die Annahme, daß die Lorenz-Lorentzsche Formel (S. 99), ebenso wie die Volumkonstante der van der Waalsschen Gleichung (S. 109) ein Maß für die wirkliche Raumerfüllung ist u. daß demnach Molekularvolum u. Molekularrefraktion zueinander im Verhältnis der scheinbaren und wirklichen Raumerfüllung stehen.

Aus dem spezif. Brechungsvermögen einer Mischung zweier Flüss., bezw. einer Lös., kann man, wenn man ihre Zusammensetzung, sowie das spez. Brechungsvermögen des einen Stoffes kennt, das des anderen Stoffes berechnen. Anderseits kann man aus einer flüss. Mischung mehrerer Stoffe, deren spez. Brechungsvermögen festgestellt wurde, die Gewichtsverhältnisse der Stoffe berechnen, wenn das spez. Brechungsverm. jedes derselben bekannt ist.

Die Bestimmung der Lichtbrechung wird mit aus den zu prüfenden festen Stoffen hergestellten Prismen oder bei Flüss. u. Gasen mit Glasprismen, die mit diesen gefüllt sind, ausgeführt, da in parallelwandigen Körpern der Winkel des eintretenden Strahles gleich dem Winkel des austretenden Strahles ist.

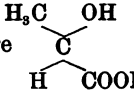
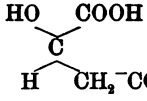
f. Lichtdrehung.

Bei den etwa 700 Verb., welche im flüss., gelösten oder gasförmigen Zustande die Schwingungsebene des polar. Lichtstrahls ablenken, läßt sich nicht annehmen, daß die Ablenkung durch eine bestimmte gegenseitige Lagerung der Mol. selbst bedingt sei, da hier frei bewegliche Mol. vorhanden sind u. daher nur der Anordnung der Atome im Mol. der Einfluß auf die Drehung der Schwingungsebene zugeschrieben werden muß. Eigentlich müßten diese Stoffe dann auch im festen Zustande polarisieren (s. S. 56), daß dies bis jetzt nur vereinzelt beobachtet worden ist, liegt jedenfalls daran, daß das Drehungsvermögen in den für die Durchsichtigkeit notwendigen sehr dünnen Kristallplatten der betr. Stoffe so schwach ist, daß es nicht wahrgenommen wird.

Es hat sich nun gezeigt, daß alle organ. Verb., welche geschmolzen, gelöst oder gasförmig optisch aktiv sind, mindestens 1 asym. C-Atom besitzen,

Digitized by Google

d. h. 1 C-Atom, welches mit 4 ungleichartigen Atomen oder Atomgruppen verbunden ist (S. 59):

z. B. Milchsäure  , Äpfelsäure  .

Die opt. Aktivität bleibt bei allen Reaktionen erhalten, welche die Asymmetrie nicht aufheben; wird aber z. B. in vorstehenden Formeln nur eine OH-Gruppe durch ein H-Atom ersetzt, so verschwindet mit der Asymmetrie die opt. Aktivität.

Umgekehrt bedingt aber die Anwesenheit eines oder mehrerer asym. C-Atome nicht immer opt. Aktivität, denn jede opt. aktive Verb. ist auch in einer opt. inaktiven Modif., die sich aber in die beiden opt. aktiven Modif. zerlegen läßt, bekannt; bei Verb. mit 2 asym. C-Atomen ist außerdem noch eine opt. inaktive, nicht spaltbare Modifikation möglich (S. 61).

Die inaktive, spaltbare Modif. kann ein mech. Gemenge von gleichviel Mol. der rechts- u. linksdrehenden Modif. sein, das dann, mit Ausnahme der opt. Aktivität, den Komponenten in allen Eigensch. gleich ist, oder sie ist eine wahre Verb. der rechts- u. linksdrehenden Modif., welche sich dann in Schmelzpunkt, Siedepunkt etc. von den beiden opt. akt. Modif. unterscheidet u. razemische Modif. (da zuerst bei der Traubensäure, Acidum racemicum, beobachtet) heißt.

Daß eine flüss. oder gelöste Verb. den Lichtstrahl versch. ablenkt (opt. Isomerie), oder sonstige versch. physik. Eigensch. zeigt (physik. Isomerie), läßt sich nur unter Annahme einer räumlichen Anordnung der Atome im Mol. erklären (s. Stereoisomerie S. 56).

Verb. mit asym. C-Atomen erhält man in opt. akt. Form nur dann, wenn man sie aus Naturprodukten oder durch Gärungsprozesse abscheidet oder aus anderen opt. akt. Substanzen herstellt. Aus inakt. Verb. erhält man auf synth. Wege stets wieder inakt. Modif., welche erst zerlegt werden müssen, um opt. akt. zu werden, da bei der Entstehung genau so viele rechtsdrehende wie linksdrehende Mol. gebildet werden u. infolgedessen Inaktivität entsteht.

Die Zerlegung der inaktiven, spaltbaren Verb. geschah zuerst durch Kristallisation der aus den betr. Verb. hergestellten Salze, wobei die Krist. mit entgegengesetzt vorhandenen bestimmten Flächen (s. S. 60) durch Auslesen getrennt wurden; jetzt erfolgt sie mit Hülfe gewisser Pilze, welche die eine Modif. aufzehren, die andere aber zurücklassen, ferner durch Anw. aktiver Verb., welche sich mit den inaktiven spaltbaren Verb. vereinigen, wobei mit deren Spaltlingen Produkte von versch. Löslichkeit entstehen, so daß beim Abdampfen die Verb. der einen Modif. zuerst auskrist.; z. B. scheidet eine mit der aktiven Base Cinchonin neutralisierte

Digitized by Google

Lös. der inakt. Traubensäure zuerst das entspr. Salz der Linksweinsäure ab, aus welchem diese Säure dann durch eine anorg. Säure freigemacht wird. (Hierher gehören Asparagin-, Äpfel-, Milch-, Traubensäure, Asparagin, die künstlichen Zuckerarten usw.)

Viele opt. akt. Verb. lassen sich anderseits in inakt. überführen, wenn man sie für sich oder mit Wasser erhitzt oder ihre Lös. mit gewissen Substanzen versetzt, wodurch die Hälfte der vorhandenen Mol. in solche mit entgegengesetzter Konfiguration übergeht (Gleichgewichtsbild. zwischen beiden Modif.); auch lassen sich so manche aktive Modif. ineinander überführen.

Die Größe der Drehung ist in erster Linie abhängig von der Konstitution der an das asym. C-Atom gebundenen Gruppen, also von deren Bindungsart, Stellung u. Zusammensetzung; die Drehung kann bei vielen schwach aktiven Stoffen durch Zusatz gewisser inaktiver, anorg. Stoffe bedeutend werden, so z. B. durch Uranylnitrat, Borsäure. Manche Verb. zeigen sofort nach ihrer Lös. ein stärkeres (Bi- oder Multirotation) oder schwächeres (Hemirotation) Drehungsvermögen, als wenn die Lös. längere Zeit steht, worauf das Drehungsvermögen konstant wird; wahrscheinlich beruht diese Erscheinung auf der allmählichen Verb. der betr. Stoffe mit Wasser zu Hydraten von konstanter Drehung.

Die Größe der Drehung (der Drehungswinkel) ist für jede Verb. eine konstante Größe und daher ein wichtiges Hülfsmittel zur Charakterisierung der betr. Verb. u. zur Prüfung auf deren Reinheit; dieselbe ist außer von der chem. Natur des Stoffes auch abhängig von der Menge derselben in der Raumeinheit, von der Temp. u. der Länge der durchstrahlten flüss. Schicht, sowie von der Wellenlänge der hindurchgehenden Lichtstrahlen.

Zur Bestimmung der opt. Drehung bezieht man dieselbe auf eine Flüssigkeitsschicht von 0,1 m Länge bei 20° Temp. u. nennt den Drehungswinkel, welchen diese Schicht hervorbringt, „das Drehungsvermögen" u. bezeichnet dieses mit α; ferner verwendet man das gelbe Licht einer Natriumflamme, dessen Wellenlänge derjenigen der Linie D des Sonnenspektrums entspricht u. bezeichnet das Drehungsvermögen, welches die 0,1 m lange Schicht auf den polarisierten Lichtstrahl des gelben Lichtes ausübt, mit α_D; ferner berechnet man das Drehungsvermögen, da es von der Menge der betr. Verb. in der Raumeinheit abhängt, so, als wenn 1 ccm der Flüssigkeit 1 g der betr. Verb. enthalten würde u. nennt das so berechnete Drehungsvermögen „spez. Drehungsvermögen" u. bezeichnet es mit $[\alpha]$ u. in bezug auf das gelbe Licht mit $[\alpha]_D$; ist also α der beobachtete Drehungswinkel für eine 0,1 m lange Flüssigkeitsschicht, l die Länge der angewendeten Flüssigkeitsschicht, d das spez. Gew. der Flüss., so ist das spezif. Drehungsvermögen der Flüss. $[\alpha]_D = \alpha/l\,d$ u. das spezif. Drehungsvermögen einer Lösung, welche in 100 g des Lösungsmittels p g der festen Verb. enthält $[\alpha]_D = \alpha\,100/l\,p\,d$. Aus

Digitized by Google

letzterer Formel läßt sich dann auch berechnen, wieviel von einem opt. akt. Stoffe in 100 g einer Lös. desselben enthalten ist, wenn man alle anderen Größen kennt, denn $p = \alpha\, 100/l\, d\, [\alpha]_D$ (quant. Analyse durch Polarisation).

Das Polarisationsvermögen einer org. Verb. gestattet insofern einen Schluß auf deren Konstitution, als eine solche Verb. ein oder mehrere asym. C-Atome enthalten muß. Außer dem Kohlenstoff können aber auch Selen, Schwefel, Zinn u. der fünfwertige Stickstoff mit org. Atomgruppen asym. Atome u. daher opt. aktive Verb. bilden.

Über die Bedeutung des Polarisationsvermögens einer Verb. zur Aufstellung der Konfigurationsformel derselben s. S. 77.

In manchen opt. aktiven homologen Reihen zeigt sich eine Abhängigkeit der Verb. derselben vom Mol.-Gew., indem das molekulare Drehungsvermögen, d. h. das Produkt aus Mol.-Gew. u. spezif. Drehung ($= m \cdot [\alpha]_D$) für alle Verb. derselben Reihe annähernd konstant ist; z. B. ergibt dasselbe für alle Fettsäureester des Menthols eine Linksdrehung von 155°.

Magnetische Drehung. Während unter gew. Umständen nur Verb. mit asym. C-Atomen den polar. Lichtstrahl drehen, erlangen alle festen, flüssigen u. gasförmigen Stoffe, sofern sie durchsichtig sind oder in dünnen durchsichtigen Schichten hergestellt werden, diese Fähigkeit, sobald sie in ein magnetisches Feld gebracht werden. Zwischen dieser elektromagnetischen Drehung u. der natürlichen Drehung besteht der Unterschied, daß die erstere beliebig als Rechts- oder Linksdrehung hervorgerufen werden kann, je nach der Lage der Magnetpole, bzw. der Richtung des elektr. Stromes, u. daß die Drehung aufhört, wenn die magnetischen bzw. elektrischen Einflüsse aufhören.

Das molekulare magnetische Drehungsvermögen ist in homologen Reihen rein additiv, indem es für jede CH_2-Zunahme der Verb. um 1,023 Einheiten zunimmt, anderseits ist es aber auch konstitutiv u. kann allgemein für homologe Reihen mit dem Ausdruck $K + n \cdot 1{,}023$ bezeichnet werden, wobei n die Anzahl der im Mol. vorhandenen CH_2-Gruppen ist u. K eine Konstante, welche für jede homologe Reihe von anderer Konstitution einen anderen Wert hat, z. B. beträgt dieselbe für die normalen Fettsäuren 0,39, für die Isofettsäuren 0,50 Einheiten. Durch Doppelbindungen im Mol. wird die Konstante K noch bedeutend erhöht.

g. Spektra.

Glühende flüss. Stoffe, z. B. geschmolzene Metalle, verhalten sich wie glühende feste Stoffe (s. S. 95); hingegen haben viele gefärbte Flüss. die Eigensch., einen Teil der durch ein Prisma zerlegten Lichter zu absorbieren, was zu ihrer Erkennung dienen kann.

3. Gasförmige Stoffe.

Gase füllen jeden ihnen gebotenen Raum aus (Expansivkraft der Gase), in ihnen befinden sich die Mol. in sehr

Digitized by Google

großer Entfernung voneinander, so daß der Raum, den diese einnehmen, gegenüber dem Volum der Gase äußerst klein ist; z. B. füllt Wasser als Gas einen Raum aus, der 1700 mal so groß ist, wie die gleiche Gewichtsmenge flüss. Wasser bei derselben Temp. u. demselben Druck. Aus diesem Grunde ist die gegenseitige Anziehung der Mol. der Gase eine äußerst geringe u. es kommt bei den Eigensch. derselben weniger die Größe der Mol., als ihre Zahl u. ihre gegenseitige Entfernung in Betracht, weshalb die Gase bei Veränderungen chem. u. physik. Art viel einfacheren Gesetzen folgen, als die flüss. u. festen Stoffe.

Das Verhalten der Gase wird durch die kinetische Theorie der Gase (κίνησις Bewegung) befriedigend erklärt, welche aus der Molekulartheorie hervorgegangen ist. Nach derselben durcheilen die Mol. der Gase geradlinig den Raum, bis sie sich gegenseitig oder einen anderen Widerstand treffen, worauf sie geradlinig nach einer anderen Richtung weiter fliegen; sie zerstreuen sich also in alle Weiten, wenn sie nicht durch für sie undurchdringliche Schranken (Gefäße) zusammengehalten werden, auf welche sie dann einen Druck ausüben, der zunimmt mit der Anzahl der aufprallenden Mol., sowie mit der Masse u. Geschwindigkeit aller Mol., u. Gasdruck (Gasspannung, Gastension, Spannkraft der Gase) heißt (S. 105).

Je größer die Anzahl der Mol. in einem bestimmten Raum ist, u. je größer ihre Geschwindigkeit ist, um so größer wird also der vom Gase ausgeübte Druck sein; preßt man daher ein Gas auf die Hälfte seines Volums zusammen, so wird bei unveränderter Temp. die Anzahl der Mol. verdoppelt u. ebenso die Anzahl der Stöße derselben gegen die Gefäßwände, d. h. der Druck des Gases ist der Konzentration desselben direkt oder seinem Volum umgekehrt proportional, wodurch die kinetische Gastheorie das Boyle-Mariottesche Gesetz (S. 107) erklärt.

Das Auffangen der Gase erfolgt je nach deren Löslichkeit über Wasser, Salzlös. oder Quecksilber (S. 68), bei spez. schweren Gasen auch direkt durch Luftverdrängung.

Infolge der Mitverdunstung von W. sind aus wäss. Flüss. entwickelte oder über W. aufgefangene Gase stets feucht; um solche zu trocknen, leitet man sie durch Röhren, welche mit Stoffen gefüllt sind, die den Wasserdampf binden (Alkalihydroxyde, Calciumoxyd, Calciumchlorid, Schwefelsäure, Phosphorpentoxyd).

Dämpfe heißen solche Gase, welche sich schon beim Abkühlen auf die gew. Lufttemp. verdichten lassen (genaue Definition S. 105); was populär Dampf heißt u. auch im farblosen Zustande sichtbar ist, besteht aus einem Gemenge von Dampf mit Tröpfchen der beim Übergang in Gasform mitgerissenen Flüss. u. kommt wissenschaftlich nicht in Betracht.

Ungesättigter Dampf heißt solcher, der nirgends mehr

Digitized by Google

mit der ihn bildenden Flüss. in Berührung steht; derselbe folgt je nach dem Grade seiner Verdünnung mehr oder minder den Gasgesetzen (S. 107).

Gesättigter Dampf heißt solcher, der zugleich mit der ihn bildenden Flüss. vorhanden ist u. von dem daher der betr. Raum so viel enthält, als er bei der betr. Temp. aufzunehmen vermag, infolgedessen die geringste Druckerhöhung oder Temperaturerniedrigung bereits eine entspr. Verflüssigung des gesättigten Dampfes bewirkt.

Der Druck, den gesättigter Dampf auf seine Umgebung ausübt, heißt Dampfdruck (Dampfspannung, Dampftension oder Spannkraft der Dämpfe); gesättigte Dämpfe folgen nicht den Gasgesetzen (S. 107); ihr Dampfdruck wächst in viel größerem Maße als ihre Temp.; z. B. beträgt der Dampfdruck des ges. Wasserdampfes bei

−10°	2,1 mm	+ 20°	17,4 mm	100°	1 Atm.
0°	4,6 „	40°	54,9 „	120,6°	2,0 „

180,3°	10,0 Atm.
365,0°	194,6 „

a. Übergang in den flüss. und festen Zustand.

Durch Abkühlung, welche allerdings oft viele Grade unter dem Nullpunkt liegen muß, können alle Gase flüss. werden.

Durch Erhöhung des Druckes können alle Gase nur dann verflüssigt werden, wenn sie zugleich auf eine best. Temp., welche für jedes Gas eine andere ist, abgekühlt werden.

Die bestimmte Temp., oberhalb welcher ein Gas bei selbst dem stärksten Drucke nicht mehr verflüssigt werden kann, heißt seine kritische Temp., der Druck, welchen ein Gas bei dieser Temp. ausübt, heißt sein kritischer Druck.

Zur Verflüssigung muß demnach eine Temp. dienen, welche etwas niedriger ist, als die kritischen Temp.

Bei der krit. Temp. u. dem krit. Drucke ist das Vol. des Gases (das kritische Vol.) ebenso groß wie das Vol. der gleichen Gewichtsmenge des verflüssigten Gases.

Die krit. Temp. ermöglicht eine scharfe Definition für Gas u. Dampf: Dampf heißt ein Gas bei jeglicher Temp. unter seiner kritischen, d. h. Dampf kann durch Druckerhöhung allein verflüssigt werden, Gas aber durch Druckerhöhung nur bei gleichzeitiger Abkühlung auf eine bestimmte Temperatur.

Dampf kann unter gewissen Umständen auch noch bei einem Druck (bzw. einer Temp.), der ihn für gew. verflüssigt,

Digitized by Google

seinen Dampfzustand beibehalten (überkalteter Dampf, Analogie mit überkalteten festen Stoffen, S. 90).

Die krit. Temp. (T.) u. der krit. Druck (P.) beträgt für

	T.	P.		T.	P.
Wasserstoff	−220	15 Atm.	Stickoxydul . .	+ 35	75 Atm.
Stickstoff .	−146	35 „	Äthan	+ 35	46 „
Luft . . .	−140	39 „	Acetylen . . .	+ 37	68 „
Kohlenoxyd	−140	36 „	Chlorwasserstoff .	+ 52	86 „
Argon . .	−121	51 „	Schwefelwasserstoff	+100	89 „
Sauerstoff .	−119	50 „	Dicyan	+124	62 „
Methan . .	− 95	50 „	Ammoniak . .	+130	113 „
Stickoxyd .	− 93	71 „	Chlor	+146	94 „
Kohlendioxyd	+ 31	77 „	Schwefeldioxyd	+155	79 „

Läßt man verflüssigte Gase durch Aufheben des Druckes, unter dem sie stehen, rasch verdunsten, so entzieht das entweichende Gas seiner Umgebung die ganze Wärmemenge, welche es bei seiner Verdichtung abgeben mußte (Verdunstungskälte); infolgedessen findet eine solche Abkühlung des übrig bleibenden, verflüssigten Gases statt, daß dasselbe meistens erstarrt.

Manche Gase kommen in stark komprimiertem oder flüss. Zustande in schmiedeeisernen Zylindern, die sie in diesem Zustande nicht oder nur wenig angreifen, in den Handel.

Die Verflüssigung schwer verdichtbarer Gase geschieht im großen mit dem Lindeschen Gegenstromapparat, welcher die starke Abkühlung, die beim Ausdehnen des komprimierten Gases erfolgt, nutzbar macht.

Der Lindesche Apparat besteht aus einer Pumpe, mit welcher das Gas aus dem Entwickelungsapparat angesaugt u. dann unter den entspr. Druck gebracht wird. Aus der Pumpe gelangt das verdichtete u. daher erhitzte Gas in eine Eisenröhre, welche von Kühlw. umgeben ist; diese Röhre bildet in der Fortsetzung ein mehrere hundert Meter langes, spiralförmiges Rohr, welches von einem weiteren Eisenrohr umgeben ist. Das verdichtete Gas strömt nach abwärts, gelangt in ein Gefäß, wo es sich plötzlich ausdehnen kann u. strömt dann, infolge der Ausdehnung abgekühlt, durch das äußere Spiralrohr wieder zur Pumpe, wodurch das im inneren Spiralrohr niederströmende Gas sehr stark abgekühlt wird; von der Pumpe aus beginnt der Kreislauf aufs neue, bis schließlich nach mehrmaliger Abkühlung u. Ausdehnung im Apparate die krit. Temp. erreicht ist u. die Verflüssigung beginnt.

b. Volumverhältnisse.

Da die gegenseitige Anziehung der Mol. bei Gasen fast aufgehoben ist, so befolgen dieselben bei chem. u. physik.

Digitized by Google

Veränderungen einfachere Gesetze, als feste oder flüss. Stoffe, wie dies gegen Druck u. Temp. schon bewiesen wurde.

Das S. 20 betrachtete BOYLE-MARIOTTEsche Gesetz zeigte, daß das Volum (v) eines beliebigen Gases dem auf ihm lastenden Druck (p) umgekehrt proportional veränderlich ist, so daß das Produkt aus dem wechselnden Druck u. dem diesem entspr. Volum eine konstante Größe ist (pv = konst.).

Das ferner S. 20 betrachtete GAY-LUSSAC-DALTONsche Gesetz zeigte, daß alle beliebigen Gase bei konstant bleibendem Druck sich bei der Erwärmung um je 1^0 um je $1/273$ des Volums ausdehnen, welches sie bei 0^0 einnehmen; es wird also das Volum eines Gases bei 0^0 (v_0) sich bei der Erhöhung der Temp. um t^0 auf $v_0 \cdot t/273$ ausdehnen u. sein Volum (v) wird dann betragen

$$v = v_0 + v_0 \cdot t/273 = v_0(1 + t/273);$$

u. ebenso wird es sich bei der Abkühlung auf t^0 auf $-v_0 \cdot t/273$ zusammenziehen u. sein Volum (v_0) wird dann betragen

$$v_1 = v_0 - v_0 \cdot t/273 = v_0(1 - t/273);$$

oder es wird bei konstant bleibendem Volum sich der Druck, welchen irgend ein Gas bei 0^0 ausübt (p_0), bei der Erhöhung um t^0 auf $p_0 \cdot t/273$ erhöhen u. sein Druck (p) wird dann betragen

$$p = p_0 + p_0 \cdot t/273 = p_0(1 + t/273).$$

Wenn sich Druck u. Volum eines Gases, was gew. der Fall ist, gleichzeitig durch Erwärmung ändern, so ergibt sich, indem man die den Zustand der Gase bedingenden Größen verbindet, die Zustandsgleichung der Gase

$$vp = v_0 p_0 \left(1 + \frac{t}{273}\right) = v_0 p_0 \left(\frac{273}{273} + \frac{t}{273}\right) = v_0 p_0 \left(\frac{273 + t}{273}\right).$$

Diese Zustandsgleichung der Gase wird bedeutend vereinfacht, wenn man als Ausgangspunkt der Temperaturzählung den absoluten Nullpunkt annimmt, d. h. die Temp. von -273^0, bei welcher Temp. ein Gasvolum, da es sich ja für jede Temp.-Erniedrigung um 1^0 um $1/273$ zusammenzieht, u. also auch der Druck desselben, gleich Null sein müßte; man hat also in diesem Falle zu den gebräuchlichen Temperaturgraden noch 273^0 zu addieren, so daß, wenn t die beobachtete, T die absolute Temp. angibt, $T = t + 273^0$, also der Siedepunkt des Wassers $100^0 + 273^0 = 373^0$ ist.

In Wirklichkeit ist die Temp. von -273^0 noch nicht

Digitized by Google

erreicht u. bei derselben kann das Volum eines Gases auch nicht gleich Null sein, sondern nur das Volum der Zwischenräume (S. 17), da ja diese die Ausdehnung des Gases bewirken; außerdem folgen auch die Gase bei niedrigen Temp. nicht mehr genau dem GAY-LUSSAC-DALTONschen Gesetz (s. unten).

Da nun $t + 273$ die absolut. Temp. T darstellt, so wird aus der Zustandsgleichung $vp = v_0 p \left(\frac{273 + t}{273}\right)$ die vereinfachte Zustandsgleichung $vp = v_0 p_0 \frac{T}{273} = \frac{v_0 p^0}{273} T$; das Produkt aus Druck u. Volum ist also dem Faktor $p_0 v_0 / 273$ u. der absol. Temp. proportional; der Faktor $p_0 v_0 / 273$ ist aber für ein gegebenes Gasgemenge eine Konstante, denn es kann für jedes Volum v_0, welches die Gasmenge einnimmt, der zugehörige Druck p_0 berechnet werden; man bezeichnet den Faktor $v_0 p_0 / 273$ mit R u. nennt diese Größe Gaskonstante u. schreibt die vereinfachte Zustandsgleichung $pv = RT$, was besagt: das Produkt aus Druck u. Volum ist für alle Gase der absol. Temp. proportional.

Die Gaskonstante R wechselt mit der angewandten Maßeinheit u. ist für versch. Gase versch. groß; mißt man das Volum der Gase in Kubikzentimeter, ihre Masse in Gramm u. den Druck in Atm., so ist R für Wasserstoff = 40,89, für Sauerstoff = 2,56, für Stickstoff = 2,91, für Luft = 2,83, d. h. bei einer Atm. Druck u. -273^0 würde 1 g Wasserstoff 40,89 ccm, 1 g Sauerstoff 2,56 ccm einnehmen usw.

Berechnet man die Gaskonstante R statt auf 1 g auf die Grammoleküle der Gase, so wird unabhängig von der chem. Natur derselben, für alle Gase $R = 82{,}1$, d. h. die Grammoleküle aller Gase nehmen bei 1 Atm. Druck u. der absol. Temp. 1 (-272^0) den Raum von 82,1 ccm ein.

Die Gaszustandsgleichung gilt nur für ideale Gase, d. h. für Gase, welche bezüglich ihrer Druck- u. Temperaturwerte genügend weit von ihrem Verflüssigungspunkt entfernt sind; sowohl stark verdichtete als verdünnte Gase zeigen Abweichungen vom GAY-LUSSAC-DALTONschen Gesetz.

In der Nähe des Kondensationspunktes sind alle Gase, außer Wasserstoff u. Helium, viel stärker zusammendrückbar, üben dann auf die Gefäßwand ihrerseits einen viel schwächeren Druck aus, während sie bei mittleren Drucken weniger zu-

Digitized by Google

sammendrückbar sind, also auf die Gefäßwand einen stärkeren Druck ausüben, als nach dem Boyleschen Gesetz der Fall sein sollte.

Diese Abweichungen erklärt die auf Grund der kinetischen Gastheorie (S. 104) aufgestellte, erweiterte Gaszustandsgleichung von van der Waals, welche nicht nur für die Verhältnisse verdünnter u. verdichteter Gase anwendbar ist, sondern auch die Übertragung der Gasgesetze auf flüss. u. feste Stoffe gestattet, u. nur bei Mischungen von flüss. mit gasförmigen Stoffen versagt; außerdem ermöglicht diese Gleichung, wenn ihre Konstanten a u. b für irgend einen Stoff durch Versuche einmal bestimmt sind, das kritische Volum, die krit. Temp. u. den krit. Druck des betr. Stoffes sehr annähernd zu berechnen.

Daß beim stärkeren Zusammenpressen der Druck eines Gases auf die Gefäßwand zuerst stärker zunimmt, als dem Boyleschen Gesetz entspricht, erklärt die van der Waalssche Theorie dadurch, daß dann der Eigenraum der Mol. gegenüber dem Gesamtraum der Gase keine verschwindende Größe mehr bildet, wodurch die Zahl der Stöße der Mol. gegen die Gefäßwand vergrößert wird, da ja der Raum (das Kovolum S. 17) verkleinert wurde, der den Mol. zur Bewegung dient.

Das Boylesche Gesetz ist nicht auf den Gesamtraum (v), den die Gase einnehmen, sondern nur auf den Zwischenraum zu beziehen; nennt man den Eigenraum, welchen die Mol. einnehmen, b, so ist der Zwischenraum $v - b$ u. statt der Gasgleichung $p\,v = R\,T$ erhält man die Gleichung $p\,(v - b) = R\,T$.

Daß beim weiteren Zusammenpressen der Gase dieselben in der Nähe ihres Kondensationspunktes einen schwächeren Druck auf die Gefäßwand ausüben, als dem Boyleschen Gesetz entspricht, erklärt die van der Waalssche Theorie dadurch, daß dann die sich sehr genäherten Mol. der Gase aufeinander eine starke, gegenseitige Anziehung (vermehrte Kohäsion) zeigen, welche wie ein von außen nach dem Innern des Gasvolums gerichteter Druck wirkt, wodurch der von außen her auf die Gase wirkende Druck p gewissermaßen um diesen Druck vergrößert wird. Diese gegenseitige Anziehung der Mol. ist dem Quadrate des Volums umgekehrt proportional; ist a die Größe der Anziehung, wenn das Gas die Volumeinheit einnimmt, so ist die dem Außendruck hinzuzuaddierende Vermehrung a/v^2; die das Verhalten eines Gases unter allen möglichen Bedingungen wiedergebende van der Waalssche Gleichung ist demnach $(p + a/v^2)\,(v - b) = R\,T$.

Mit Hülfe dieser Gleichung läßt sich auch das Verhältnis der Zwischenräume (Kovolume S. 17) zu den von der wirklichen Materie eingenommenen Räumen (den Kernvolumen S. 17) berechnen, sowie auch der Ausdehnungskoeffizient der Kovolume flüss. u. fester Stoffe, welcher, wie für das Kovolum der Gase, annähernd 1/273 beträgt, wodurch die Gültigkeit der Gasgesetze für alle drei Aggregatzustände bewiesen ist.

Den Innenraum oder das Kernvolum der Atome betrachtet

Digitized by Google

man von einer Hülle der elastischen Äthermaterie (oder wahrscheinlicher von Elektronen) umgeben, welche untrennbar von den Atomen u. undurchdringlich für andere Atome ist u. zusammen mit dem Innenraum als Außenvolum der Atome bezeichnet wird; die Außenräume sind nach VAN DER WAALS etwa 4 mal so groß wie die Innenräume u. können sich durch Druck verändern, eine Annahme, die ebenfalls manche Erscheinungen an Gasen erklärt.

Gase werden bei chem. Arbeiten gewöhnlich nicht gewogen, sondern, da es bequemer ist, gemessen u. aus dem gefundenen Vol. ihr Gew. berechnet.

Da das Vol. der Gase abhängig ist von dem Luftdrucke u. der Temp. (S. 107), sowie von dem in ihnen enth. Wasserdampfe (S. 105), so muß man jedes gemessene Gasvol. (V) auf das Normalvol. (V_0) reduzieren, als welches das Vol. des trockenen Gases bei 0° u. 760 mm Barometerstand angenommen wird, und alle auf Gasvolume gemachten Angaben beziehen sich, wenn nichts Besonderes bemerkt ist, auf das Normalvolum.

Dieses Normalvol. ist oft nur eine mathematische Annahme, da viele Stoffe bei 0° nicht mehr als Gase existieren können.

Da die Entfernung des Wasserdampfes umständlich ist, so bringt man zu dem zu messenden Gase etwas Wasser, um es ganz mit Wasserdampf zu sättigen u. zieht von dem beobachteten Gasdrucke in Millimetern (B) die Anzahl von Millimetern ab, welche der Spannkraft des Wasserdampfes (W) bei der betr. Temp. entspricht.

Die Berechnung des Normalvolums geschieht durch folgende Formel: $V_0 = \frac{V(B - W)}{760\,(1 + 0{,}003665\ t)}$, wobei 0,003665 der Ausdehnungskoeffizient der Gase (S. 20), t die beobachtete Temp., B der beobachtete Druck (Barometerstand) in Millimetern ist.

Spezifisches Gewicht, Volumgewicht, Dampfdichte, Gasdichte eines Gases heißt die Zahl, welche angibt, wievielmal schwerer oder leichter ein Gas ist, als das gleiche Volum eines als Einheit gewählten Gases, beide bei 0° u. 760 mm Druck verglichen.

Die Dichte eines Gases, d. h. die Masse desselben in der Volumeinheit, ist gegenüber derjenigen der festen u. flüss. Stoffe sehr gering u. fällt nur dann mit dem spezif. Gew. zusammen, wenn man dieses, wie bei den festen u. flüss. Stoffen auf Wasser von 4° bezieht (s. S. 92); der Ausdruck Gasdichte u. Dampfdichte für spez. Gew. ist daher eigentlich nur unter der letzteren Voraussetzung richtig, doch wird das spezif. Gew. der Gase nur selten auf Wasser als Einheit bezogen (s. S. 111).

Als Einheit zur Bestimmung des spez. Gew. der Gase diente zuerst das Gew. von einem gleichgroßen Volum Luft, später das Gew. von einem gleichgroßen Volum Wasserstoff, während man jetzt, ebenso wie bei der Bestimmung des Atomgew. u. Mol.-Gew., vom Sauerstoff ausgeht, wobei

Digitized by Google

man gleichfalls nicht als Einheit Sauerstoff = 1, sondern Sauerstoff = 32 (also dessen Mol.-Gew.) nimmt; hierdurch erzielt man den Vorteil, daß spezif. Gew. u. Mol.-Gew. bei Gasen dieselbe Größe sind.

Methoden zur Bestimmung des spezif. Gew. der Gase S. 24.

Um das spez. Gew. eines Gases in bezug auf ein anderes als Einheit angenommenes Gas, z. B. auf Wasserstoff oder Luft = 1, zu finden, dividiert man dessen Mol.-Gew. durch das Mol.-Gew. des Einheitsgases.

Z. B. ist das spezif. Gew. von Ammoniak NH_3 in bezug auf Wasserstoff als Einheit 17,07/2,02 = 8,45, denn

Mol.-Gew. d. Wasserstoffs	:	Mol.-Gew. d. Ammoniaks	=	Spez.-Gew. d. Wasserstoffs	:	Spez. Gew. d. Ammoniaks
2,02	:	17,07	=	1	:	x (=8,45),

in bezug auf Luft als Einheit ist das spezif. Gew. des Ammoniaks 17,07/28,95 = 0,59, denn

Mol.-Gew. d. Luft	:	Mol.-Gew. d. Ammoniaks	=	Spez.-Gew. d. Luft	:	Spez. Gew. d. Ammoniaks
28,95	:	17,07	=	1	:	x (=0,59).

Die Festsetzung eines Mol.-Gew. für Luft ist eine Fiktion, da Luft ein Gemenge mehrerer Gase ist; unter der Annahme, daß Luft eine chem. Verb. ist, berechnet sich dessen Mol-Gew. durch Vergleich der Gew. gleicher Volume Luft u. Sauerstoff:

Gew. v. 1 Liter Sauerstoff	:	Gew. v. 1 Liter Luft	=	Mol.-Gew. d. Sauerstoffs	:	Mol.-Gew. d. Luft
1,429	:	1,293	=	32	:	x (=28,95).

Die Kenntnis der Zahl 28,95 zur Berechnung des spezif. Gew. der Gase in bezug auf Luft als Einheit hat praktische Bedeutung, da man Gase, die spezif. leichter u. schwerer wie Luft sind, direkt durch Verdrängung von Luft, statt über Wasser oder Quecksilber sammeln kann.

Um das spezif. Gew. eines Gases in bezug auf Wasser als Einheit zu finden, braucht man nur sein absolutes Gewicht festzustellen, da in diesem Falle die Einheit des spezif. Gew. auch die Gewichtseinheit ist.

Das spezif. Gew. von 1 Liter eines Gases bei 0° u. 760 mm Druck in bezug auf Wasser als Einheit, d. h. das Gewicht von einem Liter eines Gases, heißt Litergewicht; man findet das Litergew. eines Gases, das als absolutes Gew. desselben praktisch wichtig ist, durch Vergleichung seines Mol.-Gew. in bezug auf das Mol.-Gew. u. das Litergew. (=1,429 g) des Sauerstoffes; z. B. ist das Litergew. von Ammoniak 0,67 g, denn

Mol.-Gew. d. Sauerstoffes	:	Mol.-Gew. d. Ammoniaks	=	Liter-Gew. d. Sauerstoffes	:	Liter-Gew. d. Ammoniaks
32	:	17,07		1,429	:	x (=0,76)

Einfacher findet man das Litergew. eines Gases durch Multiplikation von dessen Mol.-Gew. (d. h. dessen auf Sauerstoff = 32 als Einheit bezogenen spezif. Gew.) mit 0,0447, denn

Digitized by Google

Mol.-Gew. d. Sauerstoffs	:	Mol.-Gew. d. betr. Gases	=	Litergew. d. Sauerstoffs	:	Litergew. d. betr. Gases
32	:	M	=	1,429	:	x

folglich $x = M \cdot 1{,}429/32 = 0{,}0447$; z. B. beträgt das Litergew. des Ammoniaks, NH_3, $17{,}07 \cdot 0{,}0447 = 0{,}76$ g, des Wasserstoffs, H_2, $2{,}02 \cdot 0{,}0447 = 0{,}09$ g, der Luft (berechnetes Mol.-Gew. derselben = 28,95 S. 111) $28{,}95 \cdot 0{,}0447 = 1{,}293$ g.

Die berechneten Litergew. weichen von den direkt durch Wägung gefundenen häufig etwas ab, weil die Gase den der Berechnung zugrunde liegenden Gasgesetzen nicht ganz genau folgen.

Grammvolum oder spezif. Gasvolum heißt das Volum in Litern, welches 1 g eines Gases bei 0° u. 760 mm Druck einnimmt; man findet das Grammvolum durch Division von 1 durch das Litergew. ($M \cdot 0{,}0447$), denn $M \cdot 0{,}0447 : 1\,g = 1\,L : x$ Litern; z. B. ist das Grammvolum von Ammoniak, NH_3, $1/0{,}76 = 1{,}315$ L = 1315 ccm, des Wasserstoffs $1/0{,}09 = 11{,}1$ L = 11 100 ccm.

Durch Multiplikation des Grammvolums mit dem Mol.-Gew. erhält man das Mol.-Volum; welches für alle Gase 22,4 Liter beträgt (s. S. 23); diese Konstante 22,4 ermöglicht gleichfalls mit Hülfe des Molekulargewichtes eine leichte Berechnung aller Größen, welche sich auf die Gasvolume beziehen; z. B. findet man das Litergew. des Ammoniaks aus $22{,}4\,L : 1\,L = 17{,}07\,g\ NH_3 : x\,g$, das Grammvolum des Ammoniaks aus $17{,}07\,g : 1\,g = 22{,}4\,L : x$ Liter.

c. Wärmekapazität.

Während die spezif. Wärme flüss. u. fester Stoffe von den äußeren Umständen wenig beeinflußt wird, ist dieselbe bei gasförmigen Stoffen, je nach den Bedingungen, unter denen die Erwärmung stattfindet, sehr verschieden.

Läßt man ein Gas bei der Erwärmung sich frei ausdehnen, d. h. steht dasselbe unter dem konstanten Druck der Atm., so ist eine nahezu halbmal größere Wärmezufuhr für die Erreichung einer gleichen Temp. nötig, als wenn man das Gas am Ausdehnen hindert, d. h. bei konstantem Volum erwärmt.

Anderseits zeigt sich, daß ein Gas seine Temp. von selbst ändert, wenn dasselbe einer Druckänderung unterworfen wird; beim Zusammenpressen erwärmt sich ein Gas, beim Ausströmenlassen, d. h. beim Verdünnen, eines zusammengepreßten Gases sinkt dessen Temperatur.

Diese Erscheinungen werden dadurch erklärt, daß eine bestimmte Wärmemenge in äußere Arbeit verwandelt wird; läßt man ein zusammengepreßtes Gas in einen luftleeren Raum strömen, so erfolgt keine Änderung der Temp. des

Digitized by Google

Gases, da keine äußere Arbeitsleistung, d. h. keine Überwindung eines äußeren Druckes, erfolgt; dehnt sich ein Gas derart aus, daß es den Druck oder das Gew. der Atm. um ein bestimmtes Volum zurückschiebt, d. h. daß es eine Arbeit leistet, so kühlt es sich ab.

Die spez. Wärme bei konstantem Volum bezeichnet man als c_v, die bei konstantem Druck, welche stets die größere ist, als c_p, die auf die Mol.-Gew. unter den betr. Umständen bezogenen spez. Wärmen als $m\,c_v$ oder C_v u. $m\,c_p$ oder C_p; das Prinzip der Äquivalenz von Wärme u. Arbeit gestattet, den Unterschied von C_p u. C_v zu berechnen, da derselbe gleichzusetzen ist der Arbeit, welche das Gas leistet, indem es das Gewicht der Atm. (= dem Druck p) um eine Volumgröße verschiebt, welche der Erwärmung um 1° entspricht, somit wird $C_p - C_v = p\,v/T$, d. h. die Gaskonstante R (welche ja $p\,v/T$ ist, s. S. 108) hat für die Mol.-Gew. aller Gase denselben Wert u. daher muß auch der Unterschied zwischen den Mol.-Wärmen C_p u. C_v für alle Gase gleichgroß sein.

Kennt man die spezif. Wärme bei konstantem Druck, so ist mit der Gleichung $C_p - C_v = 1{,}99$ Kal. die spezif. Wärme bei konstantem Volum leicht zu berechnen, während die direkte Bestimmung sehr schwierig ist. Die Mol.-Wärmen hängen vielfach von der Anzahl der Atome im Mol., häufig aber auch noch von der Natur der Atome ab; z. B. haben die Gase H_2, O_2, N_2, NO, CO, HCl für C_p die Mol.-Wärmen von 6,8 Kal., hingegen Cl_2, Br_2, H_2O, H_2S, NH_3 für C_p die Mol.-Wärmen von 8,7.

Gase, welche aus mehreren Atomen im Mol. bestehen, erfordern bei konstantem Volum ebenfalls mehr Wärmezufuhr zur Erreichung einer best. Temp., haben also eine größere Mol.-Wärme, als Gase, welche nur aus einem Atom im Mol. bestehen, da für mehratomige Mol. nicht nur Wärme verbraucht wird, um die Mol. in stärkere Bewegung zu setzen, sondern auch die Atome im Mol. Diese Erscheinung ermöglicht die Feststellung, ob das Mol. eines Elements im Gaszustande aus einem oder mehreren Atomen besteht; z. B. zeigen die Gase der Argongruppe, welche keine chem. Verb. eingehen, so daß deren Atomgew. unbekannt ist, daß ihr Mol.-Gew. dieselbe Mol.-Wärme hat, wie das auf chem. Wege als einatomig erkannte Mol.-Gew. des Quecksilberdampfes, woraus sich die Einatomigkeit der betr. Gase ergibt, bzw. daß das Atomgew. derselben ihrem Mol.-Gew. entspricht.

d. Lichtbrechung.

Gase verhalten sich in bezug auf Lichtbrechung ebenso wie Flüss.; die Molekularrefraktion ist gleich der Summe der Atomrefraktionen der die gasförmige Verb. bildenden elementaren Gase (s. S. 99).

Digitized by Google

e. Lichtdrehung.

Gase von Flüss., welche die Polarisationsebene des Lichtes drehen, besitzen die Eigenschaft gleichfalls (s. S. 100).

f. Spektra.

Emissionsspektra. Glühende Gase u. Dämpfe senden, im Gegensatz zu den glühenden festen u. flüss. Stoffen (S. 95), nur Lichtstrahlen von ganz bestimmter Brechbarkeit aus u. geben daher, wenn ihr Licht durch ein Prisma gebrochen u. zerlegt wird, ein nur aus einzelnen hellen, vertikalen Linien oder Streifen (Bändern) bestehendes (diskontinuierliches) Spektrum (Emissionsspektrum), das abhängig ist von der chem. Natur des betr. Stoffes u. daher zur Erkennung desselben dienen kann (Spektralanalyse).

Jede dieser Linien oder Streifen entspricht Lichtstrahlen von bestimmter Wellenlänge, die daher durch das Prisma anders gebrochen werden als die anderen Lichtstrahlen, infolgedessen die Linien im Spektrum an bestimmten Stellen auftreten u. keine Linie die andere verdecken kann, so daß man jeden vergasten Stoff neben anderen erkennen kann.

Jedes Element hat sein charakt. Spektrum, ebenso jede Verb., wenn sie, was selten der Fall ist, bei der Temp., bei der sie ein leuchtendes Gas bildet, noch beständig ist, andernfalls gibt sie das Spektrum ihrer Zersetzungsprodukte.

Verbindungen zeigen meistens ein Bänder-, die freien Elemente meistens ein Linienspektrum; die Spektra der Verb. sind von denen der sie bildenden Elemente verschieden.

Ähnliche Elemente zeigen auch eine ähnliche Anordnung der Spektrallinien. Die Wahrnehmung noch nicht beobachteter Linien kann zur Entdeckung neuer Elemente führen, wie dies auch für Caesium, Rubidium, Thallium, Indium, Gallium, Germanium etc. der Fall war.

Bringt man einen leuchtenden Dampf (z. B. Na- oder Hg-Dampf) zwischen die Pole eines starken Elektromagneten, so werden die Spektrallinien desselben verdoppelt oder in noch mehr Linien zerlegt, je nach der Richtung der Kraftlinien des Magnetfeldes zu den Richtungen der Strahlen der leuchtenden Dämpfe (Zeemansches Phänomen, s. S. 119).

Absorptionsspektra. Läßt man ein zusammenhängendes Spektrum gebende Lichtstrahlen (also weißes Licht) durch gefärbte durchsichtige feste oder flüss. Stoffe (z. B.

Digitized by Google

Glasplatten oder Flüss.) gehen u. erzeugt aus diesen Lichtstrahlen mit Hülfe eines Prismas ein Spektrum, so erscheint nur noch der T. desselben, welcher die gleiche Farbe der durchleuchteten Stoffe hat, während andere Farben beim Durchgang durch die gefärbten Stoffe absorbiert werden.

Viele feste und flüssige und gasförmige gefärbte Stoffe oder deren Lösung, in höherem Grade aber glühende gasförmige Stoffe, absorbieren von dem sie durchdringenden weißen Lichte nicht bestimmte Farben, sondern nur einzelne T. derselben u. geben dann ein von vertikalen, dunklen Linien oder Streifen unterbrochenes Spektrum (Absorptionsspektrum). Die Lage der so erhaltenen Absorptionsstreifen ist für jeden der betr. Stoffe eine charakt., unveränderliche u. gestattet daher die betr. Stoffe zu erkennen u. von anderen zu unterscheiden.

Da Verb. nur selten unverändert durch Erhitzen zum Leuchten zu bringen sind, so ist man bei ihnen auf die Absorptionsspektra angewiesen; diese unterscheiden sich von denen der Gase (s. unten) dadurch, daß niemals scharfbegrenzte Linien, sondern wenig scharfbegrenzte Banden bilden.

Das Studium der Absorptionsbanden bei gefärbten org. Verb. hat die Abhängigkeit der Banden vom Aufbau der Mol. ergeben, dieselben sind also konstitutiver Art; z. B. wird bei Einführung von ^{-}OH, $^{-}CH_3$, $^{-}OCH_3$, $^{-}COOH$, $^{-}C_6H_5$ in das Mol. eines einfach konstituierten org. Farbstoffes dessen Absorptionsspektrum vom violetten nach dem gelben Teile verschoben, während die Einführung von $^{-}NH_2$, $^{-}NO_2$ oder die Addition von H_2 die umgekehrte Verschiebung erzeugt.

Über die Unveränderlichkeit des Absorptionsspektrums der verschieden gefärbten Salze desselben Metalls, bzw. derselben Säure, s. Theorie der Ionen.

Leitet man weißes (zusammenges.) Licht durch eine Flamme, welche Natriumdämpfe enthält, so sieht man im Spektrum des weißen Lichtes genau an der Stelle, welche der gelben Natriumlinie entspricht, eine dunkle Linie, geht das weiße Licht durch Kaliumdämpfe, so treten an Stelle der roten u. violetten Kaliumlinie zwei dunkle Linien auf u. ebenso lassen sich die umgekehrten Spektra aller Elemente erhalten.

Die Ursache der Umkehrung des Spektrums erklärt das Kirchhoffsche Gesetz: Ein gas- oder dampfförmiger Stoff absorbiert alle Lichtstrahlen von derselben Schwingungszahl, die er selbst aussendet, während er für alle anderen Lichtstrahlen durchlässig ist, so daß also unter den erwähnten Umständen das Absorptionsspektrum eines Stoffes auch seinem Emissionsspektrum entspricht.

Digitized by Google

Beziehungen der chem. Eigensch. der Stoffe zu ihrem Mol.-Gew. u. zum Aufbau ihres Moleküls.

Die chem. Eigensch. der Elemente können bei deren allotropen Modifik., außer von den Unterschieden im Energiegehalt, auch abhängig sein von der Größe des Mol.-Gew., also von der Anzahl der Atome im Mol. (z. B. beim Schwefel, beim Ozon u. Sauerstoff) u. wahrscheinlich auch von der Anordnung der Atome im Mol., doch ist über diese bei Elementen noch nichts sicher bekannt.

Die Elemente bringen die chem. Eigensch., welche sie in ihren einfachsten Verb. zeigen, in kompliziertere Verb. mit hinein, werden aber dabei meistens von den im Mol. der entstandenen Verb. vorhandenen anderen Elementen mehr oder minder beeinflußt; namentlich die Wertigkeit vieler Elemente wird in den versch. org. Verb. derselben so regelmäßig unverändert gefunden, daß sie bei Konstitutionsbestimmungen (S. 73) mit maßgebend ist.

Die chem. Eigensch. der Verbindungen sind, außer von der Natur der das Mol. bildenden Atome, von deren Anordnung im Mol. abhängig, u. bei polymeren Verb. auch noch von der Mol.-Größe, also vom Mol.-Gew.

Die Zersetzungen u. Umsetzungen, welche eine Verb. erleiden kann, sowie ihre Bildungsweisen u. ihr Verhältnis zu ähnlichen Verb. müssen also in einem theoretisch erkennbaren Zusammenhang zum Aufbau ihres Mol. stehen, u. die vollständige Erkenntnis dieser gegenseitigen Beziehungen würde es ermöglichen, aus der rationellen Formel (d. h. der Konstitutions- oder Konfigurationsformel S. 57) heraus sowohl das Verhalten der betr. Verb. in jeder Richtung anzugeben, als auch die Existenzbedingungen u. Eigensch. noch nicht hergestellter Verb. vorauszusagen.

Die Erforschung der Beziehungen zwischen den Eigensch. u. dem Aufbau des Mol. einer Verb. bilden daher das Hauptziel der Chemie, jedoch ist es noch nicht gelungen diesen Beziehungen für die chem. Eigensch. eine quantitative Gestaltung zu geben, während dies für die physik. Eigensch., wie der vorhergehende Abschnitt zeigte, schon in umfassender Weise der Fall ist.

Da die Eigensch. der Verb. von dem Aufbau ihres Mol.

Digitized by Google

abhängig sind, so kann man aus den gegenseitigen Beziehungen von Verb. mit bekannter Struktur zu deren Eigensch., bei Stoffen von unbekannter Struktur aber ähnlichen Eigensch. auf deren Struktur schließen u. auch umgekehrt, ferner bei Verb. von bekannter Struktur auf gewisse Eigensch., die sich sonst der Beobachtung entziehen können.

Die Formel, durch welche der Aufbau der Mol. einer Verb. ausgedrückt wird, ist nichts anderes, als eine mehr oder minder vollkommene symbolische Darstellung derjenigen chem. Eigensch. einer Verb., welche zur Aufstellung der betr. Konstitutions- oder Konfigurationsformel dienten.

Man kann daher aus dem Vorhandensein einer oder mehrerer bestimmter Atomgruppen in der Formel schon auf die Zugehörigkeit der betr. Verb. zu einer gewissen Klasse von Verb. schließen, z. B. zeigt die Anwesenheit der Gruppe ^-COOH, daß die betr. Verb. eine Säure ist, der Gruppe $^-CH_2(OH)$ oder $^-CH(OH)^-$ oder $^=C(OH)^-$, daß die Verb. ein Alkohol, der Gruppe $^-HC^=O$, daß die Verb. ein Aldehyd ist.

Die Einteilung der org. Verb. in Klassen, welche gewisse, allen Gliedern gemeinsame Eigensch. besitzen, erleichtert die Übersicht der enormen Anzahl von bekannten u. nach der Theorie noch darstellbaren Verb.; die Einteilung der speziellen Chemie u. namentlich der org. Chemie beruht vorwiegend auf der Zusammenstellung von Verb. mit ähnlicher Konstitution u. also auch ähnlichen Eigensch., so daß die eingehende Betrachtung der Beziehungen zwischen Eigensch. u. Aufbau des Mol. der einzelnen Klassen zur spez. Chemie gehört.

Da sich die chem. Eigensch. eines Stoffes nur in den Reaktionen desselben offenbaren, so gehört deren Betrachtung, sofern sie nicht der spez. Chemie zufällt, in die Verwandtschaftslehre.

Welche Schlüsse man aus der rationellen Formel (S. 41) einer Verb. auf deren chem. Eigensch. ziehen kann, soll an der Formel H_3C^-COOH der Essigsäure gezeigt werden; diese Formel sagt aus, daß sie eine einbasische Säure bezeichnet, da in ihr eine ^-COOH-Gruppe vorkommt, ferner daß das bei der Salzbildung ersetzbare H-Atom als OH-Gruppe an das Radikal Acetyl $H_3C^-C^-O^-$ gekettet vorkommt (Beweis: PCl_5 bildet mit Essigsäure Wasser u. Acetylchlorid, welches durch Wasser wieder in Essigsäure übergeht $PCl_5 + 3\,H_3C^-COOH = H_3PO_3 + 3\,CH_3^-C^-O^-Cl$; $H_3C^-C^-O^-Cl + HOH = H_3C^-C^-O^-O^-H + HCl$), ferner daß die Gruppe $^-CO^-$ u. $^-CH_3$ vorhanden ist (Beweis: $2\,COCl_2 + Zn\,(CH_3)_2 = Zn\,Cl_2 + 2\,H_3C^-C^-O^-Cl$, welches mit Wasser Essigsäure bildet), sowie daß die einwertige Gruppe $H_3C^-COO^-$ vorhanden ist (Beweis: Bei

Digitized by Google

der Elektrolyse der Acetate entsteht $H_3C{-}CH_3 + 2\,CO_2$, ferner liefern sie beim Erhitzen mit Natriumhydroxyd $H_3C{-}COONa$ Methan u. Natriumkarbonat. $H{-}ONa$

Aus der Strukturformel der Essigsäure läßt sich auch deren synth. Darst. voraussehen (aus $H_3C{-}O{-}Na + CO = H_3C{-}C{-}O{-}ONa$), sowie von allen anderen Verb., welche die Acetyl-Gruppe $H_3C{-}C{-}O{-}$ enthalten, z. B. von $H_3C{-}CO{-}O{-}OC{-}CH_3$ usw.

Beziehungen der physik. u. chem. Eigensch. der Elemente zu ihren Atomgewichten.

Vergleicht man die Elemente in bezug auf ihre Eigensch. miteinander, so zeigt sich, daß sie in Gruppen (Familien) eingeteilt werden können, deren Glieder eine weitgehende Ähnlichkeit miteinander zeigen, während einzelne Glieder auch Beziehungen zu anderen Gruppen zeigen u. so die Verbindungsglieder zwischen den Gruppen bilden.

Dieses Verhalten der Elemente kommt namentlich deutlich zum Ausdruck, wenn man ihre Atomgew. nach deren zunehmender Größe aneinanderreiht, wobei sich zeigt, daß die nacheinander folgenden Elemente scheinbar regellos wechselnde Eigensch. aufweisen, daß aber stets nach einer gewissen Anzahl von Elementen (also nach Ablauf einer gewissen Periode) die chem. u. physik. Eigensch. der nun folgenden Elemente an die der vorausgehenden Elemente erinnern, ja sich in ähnlicher Reihenfolge wiederholen; die Eigenschaften der Elemente sind also periodische Funktionen ihrer Atomgew. (Periodisches Gesetz).

Ordnet man die Elemente nach der Größe ihrer Atomgew. derart in Horizontalreihen, daß die nach gewissen Perioden wiederkehrenden, sich ähnlichen Elemente untereinander zu stehen kommen, so bilden die dabei entstehenden Vertikalreihen die Glieder der Gruppen, während die Horizontalreihen die Glieder der Perioden umfassen.

Die Anordnung der Elemente nach diesem System heißt periodisches System oder natürliches System der Elemente u. ist aus nachstehender Tabelle ersichtlich. In derselben zerfallen die Elemente in 5 Perioden, welche sich in 10 Reihen gliedern, und in 8 Gruppen, von denen die zweite bis achte, je eine, durch seitliche Verschiebung der Vertikalreihen bezeichnete Nebengruppe bildet, wodurch

Digitized by Google

die miteinander noch mehr Ähnlichkeit zeigenden Elemente der Gruppen zusammenkommen. Die Elemente jeder Gruppe (Vertikalreihe) zeigen zwischen den Atomgew. Differenzen, welche nahezu mit denen zwischen den Atomgew. der anderen Gruppen übereinstimmen und ebenso die Elemente jeder Periode (Horizontalreihe).

Die in Gruppe IV u. VIII mit „usw." bezeichneten 5 Elemente vertreten je eine Nebengruppe mit fast gleichem Atomgew. und entspr. großer Ähnlichkeit der Eigensch.; es bedeutet

Lanthan usw. = Lanthan 138. Cer 140. Praseodym 141. Neodym 144.
Thulium usw. = Thulium 171. Ytterbium 173 Gadolinium 176.
Mangan usw. = Mangan 55. Eisen 56. Kobalt 59. Nickel 58,7.
Ruthen usw. = Ruthenium 102. Rhodium 103. Palladium 106.
Osmium usw. = Osmium 191. Iridium 193. Platin 195.

Für die physik. Eigensch. ist die Abhängigkeit vom Atomgew. nachgewiesen beim spez. Gew. u. Atomvolum (S. 92), der Dehnbarkeit, Schmelzbarkeit, Flüchtigkeit, dem spezif. Brechungsvermögen, der spezif. Wärme, der Leitungsfähigkeit für Wärme u. Elektrizität, dem elektrochem. Charakter; alle diese Eigensch. zeigen in der Mitte der Perioden (Horizontalreihen) ein Maximum oder Minimum.

III. Periode	K	Ca	Cr	Mn	Cu	Zn	As	Se	Br
Spez. Gew.	0,87.	1,6.	6,8.	7,2.	8,8.	7,1.	5,6.	4,5	2,9
Atomvol.	45,4.	25,2.	7,7.	6,9.	7,2.	9,0.	13,2.	17,5.	26,9.
Schmelzp.	62°.	760°.	3000°.	1900°.	1100°.	420°.	500°.	217°.	−8°.

Bei den Elementen vieler Gruppen (Vertikalreihen) nimmt spezif. Gew., Schmelzbarkeit, Flüchtigkeit mit dem Atomgew. zu:

III. Gruppe	Be	Mg	Zn	Cd	Hg
Spez. Gew.	1,8.	1,7.	7,1.	8,6.	13,5.
Schmelzpunkt	1000°.	800°.	430°.	310°.	−39°.
Siedepunkt	1200°.	1100°.	920°.	780°.	357°.

Die Spektra der Elemente derselben Gruppe zeigen mit der Zunahme der Atomgew. eine Verschiebung nach dem roten Teil, ferner ist in jeder Gruppe die Schwingungsdifferenz, welche die Linienpaare oder Linientriplets (in welche sich die Spektrallinien zerlegen lassen, s. Zeemansches Phänomen, S. 114) der Elemente zeigen, dem Quadrate des Atomgew. proportional, so daß man hieraus das Atomgew. des Elements berechnen kann.

Beziehungen des Atomgew. zur spezif. Wärme s. S. 34.

Für die chem. Eigenschaften zeigt sich die Abhängigkeit vom Atomgew. in folgendem:

Die Elemente in den einander folgenden Perioden nehmen immer mehr metallischen Charakter an; die erste Periode enthält 2 Metalle, die fünfte Periode nur Metalle.

Digitized by Google

		I. Gruppe.	II. Gruppe.	III. Gruppe.
H- bzw. Cl-verbindungen		Unbekannt	MCl	MCl_2
Sauerstoff-verbindungen.		Unbekannt	M_2O	MO
Periode.	Reihe.			
I.	1.	Helium 4.	Lithium 7.	Beryllium 9.
II.	2.	Neon 20.	Natrium 23.	Magnesium 24.
III.	3.	Argon 40.	Kalium 39.	Calcium 40.
	4.	—	Kupfer 64.	Zink 65.
IV.	5.	Krypton 82.	Rubidium 85.	Strontium 88.
	6.	—	Silber 108.	Cadmium 112.
V.	7.	Xenon 128.	Caesium 133.	Baryum 137.
	8.	—	—	—
	9.	—	Gold 197.	Quecksilber 200.
	10.	—	—	Radium 225.

Die Gruppen (Vertikalreihen) umfassen die Elemente, welche chemisch die größte Ähnlichkeit zeigen; die erste Gruppe umfaßt die chem. indifferenten, daher in ihrer Wertigkeit unbekannten Elemente He usw., die beiden folgenden Gruppen enthalten die die stärksten Basen bildenden Metalle Li usw. u. Ca usw.; dieser basische Charakter nimmt in den mittleren Gruppen ab u. geht dann allmählich in den säurebildenden über.

Die Wertigkeit der Elemente gegen Wasserstoff bzw. Chlor, sowie gegen ^-OH, wächst bei den einfacheren, betr. Verb. bis zur Gruppe IV, um dann wieder in demselben Verhältnisse abzunehmen.

Die Wertigkeit der Elemente gegen Sauerstoff zeigt bei den einfacheren betr. Verb. ein stetes Anwachsen; die Zunahme an Sauerstoff entspricht von Glied zu Glied für jedes Atom des damit verbundenen Elements einem halben Atom Sauerstoff, z. B.:

I	II	III	IV	V	VI	VII
Na_2O.	MgO.	Al_2O_3.	SiO_2.	P_2O_5.	SO_3.	Cl_2O_7.

Bei den Elementen der einzelnen Hauptgruppen nimmt das Bestreben elementare Kationen (s. diese) zu bilden von der zweiten bis zur fünften Gruppe immer mehr ab, u. mit dieser Abnahme tritt in den Seitengruppen, u. schließlich in den Hauptgruppen, das Bestreben auf, komplexe Ionen zu bilden.

Digitized by Google

IV. Gruppe.	V. Gruppe.	VI. Gruppe.	VII. Gruppe.	VIII. Gruppe.
MCl_3	MH_4	MH_2	MH_2	MH
M_2O_3	MO_2	M_2O_5	MO_3	M_2O_7
Bor 11.	Kohlenstoff 12	Stickstoff 14.	Sauerstoff 16.	Fluor 19.
Aluminium 27.	Silicium 28.	Phosphor 31.	Schwefel 32.	Chlor 35.
Skandium 44.	Titan 48.	Vanadin 51.	Chrom 52.	Mangan 55, usw.
Gallium 70.	Germanium 72.	Arsen 75.	Selen 79.	Brom 80.
Yttrium 89.	Zirkon 91.	Niob 94.	Molybdän 96.	Ruthen 102, usw.
Indium 115.	Zinn 118.	Antimon 120.	Tellur 128.	Jod 127.
Lanthan 138, usw.	—	(Samar 150.)	—	—
(Thulium 171, usw.)	—	Tantal 183.	Wolfram 184.	Osmium 191, usw.
Thallium 204.	Blei 207.	Wismut 208.	—	—
—	Thorium 232.	—	Uran 239.	—

In der fünften Gruppe können die meisten Elemente schon keine einfachen Kationen mehr bilden, hingegen komplexe Anionen: in der sechsten Gruppe beginnt die Fähigkeit einfache Anionen zu bilden, die in der siebenten u. achten Gruppe zunimmt; die Elemente der achten Seitengruppe zeigen ein ausgeprägtes Bestreben komplexe Anionen zu bilden.

Das periodische System ermöglicht aber nicht nur eine Übersicht der Beziehungen zwischen den Eigensch. der Elemente u. deren Atomgew., sondern infolge dieser Beziehungen auch die Elemente übersichtlich einzuteilen, die Richtigkeit der Atomgewichtsbestimmungen zu kontrollieren und die Existenz und selbst Eigensch. noch unentdeckter Elemente vorauszusehen.

Das periodische System setzt die Existenz noch unbekannter Elemente voraus, wie die Lücken in der Tabelle zeigen. Da die Eigensch. dieser Elemente durch die Stellung im System bedingt sind, so lassen sich dieselben ziemlich genau vorhersagen; in der Tat sind jetzt schon solche Lücken durch Entdeckung des Germaniums, Galliums, Skandiums ausgefüllt worden u. ihre Eigensch. haben sich mit den für sie vorausgesagten völlig übereinstimmend erwiesen.

Da die Gesamteigensch. eines Elementes mit dessen Atomgew. zusammenhängen, so kann man sowohl die Gesamteigensch., als auch das Atomgew. eines Elementes benützen, um das Element im Systeme einzureihen; erhält nun ein Element

Digitized by Google

nach seinem festgestellten Atomgew. eine Stelle im Systeme, an welche es infolge seiner Eigensch. nicht paßt, so ist eine Nachprüfung des Atomgewichtes angezeigt (S. 31).

Die Tatsache, daß die Eigensch. der Elemente Funktionen der Atomgew. sind, läßt vermuten, daß die Elemente aus einer oder wenigen Ursubstanzen aufgebaut sind u. eben nur deshalb unteilbar (ἄτομος) sind, weil uns bis jetzt kein Mittel zur Verfügung steht, die Zerlegung derselben in noch kleinere Teilchen zu bewirken; dementspr. könnte man auch die Möglichkeit der Umwandlung der Elemente ineinander annehmen und die behauptete Umwandlung des Elements Radium in das Element Helium würde diese Annahme bestätigen, wenn dieselbe einwandsfrei bewiesen wäre, was aber bis jetzt noch nicht der Fall ist.

Anderseits ist aber zu betonen, daſs die Eigensch. der Elemente nicht nur durch ihre Atomgew., sondern auch durch ihr Mol.-Gew. u. die Energieverhältnisse im Molekül bedingt sein können, wie das Auftreten der allotropen Modif. der Elemente zeigt (S. 46).

Die gegenwärtige Fassung des Gesetzes kann keine endgültige sein, da dieselbe viele Ausnahmen zeigt; auch trägt sie der Tatsache keine Rechnung, daß viele verschiedenwertige Elemente versch. Verbindungsreihen liefern, welche mit analog zusammenges. Verbindungsreihen von Elementen anderer Perioden größere Ähnlichkeit haben, als unter sich; ferner gestattet sie nicht, versch. Elemente befriedigend einzureihen.

Eigenschaften der Lösungen.

Lösungen nennt man chem. u. physik. durchaus gleichartige (homogene) Gemenge mehrerer Stoffe, aus denen sich die einzelnen Stoffe nicht wieder durch rein mechan. Manipulationen (Aussuchen unter dem Mikroskop, Abschlemmen, Absieben usw.) abtrennen lassen.

Die Lös. bilden den Übergang von den mech. Gemengen zu den chem. Verb. u. heißen auch physik. oder chem. Gemenge u. werden gemäß den 3 Aggregatzuständen als gasförmige, flüss. u. feste Lös. unterschieden.

Von den mech. Gemengen unterscheiden sich die Lös. dadurch, daß sie sich nicht durch einfache mech. Manipulationen (s. oben) in ihre Bestandteile zerlegen lassen, von den chem. Verb. dadurch, daß ihre Zusammensetzung nach beliebigen Gewichtsverhältnissen erfolgen kann, weshalb sie auch „Verb. nach veränderlichen Verhältnissen“ heißen; bei ihnen sind die Bestandteile gleichmäßig miteinander vermengt, weshalb sie aus verschiedenartigen, gleichmäßig miteinander vermengten Mol. bestehen, während chem. Verb. nur aus gleichartigen Mol. bestehen.

Digitized by Google

Lös., welche durch chem. Einwirkung der Stoffe aufeinander entstehen, kommen hier nicht in Betracht; aus solchen Lös. lassen sich, da ein neuer Stoff entstanden ist, die ursprünglichen Bestandteile auf physik. Wege (Abdampfen, Destillieren, Sublimieren, Ausschütteln usw.) nicht mehr abscheiden.

Die Unterschiede zwischen chem. Verb. u. Lös. sind aber nur graduelle u. zwischen beiden finden sich alle Abstufungen; trotzdem sich z. B. die Elektrolyte genannten Verb. aus ihren Lös. in Wasser wieder unverändert durch Verdampfen des Wassers erhalten lassen, ist doch durch den Lösungsvorgang eine Spaltung des Mol. der Elektrolyte in Atome oder Atomgruppen (Ionen S. 138) erfolgt, die aber nur im gelösten Zustande der Elektrolyte bestehen kann.

In einer Lös. trägt jeder Bestandteil je nach seiner Menge zu den Eigensch. der Lös. bei, weshalb man im allgemeinen nicht zwischen den einen Stoffen als gelösten und den anderen als Lösungsmitteln unterscheidet; nur wenn ein Bestandteil in sehr großem Überschuß gegenüber dem oder den anderen vorhanden ist, nennt man denselben Lösungsmittel u. die betr. Lös. eine verdünnte.

Die Fähigkeit Lös. zu bilden ist zwischen Gasen u. auch zwischen vielen Flüss. eine unbegrenzte, in anderen Fällen aber geht dieselbe nur bis zu einer gewissen Grenze, so zwischen Gasen oder festen Stoffen und Flüssigkeiten.

Die Eigensch. der gasförmigen Lös. zeigen die Eigensch. ihrer Bestandteile, während bei den flüss. u. festen Lös. zuweilen diese Eigensch. verschwinden oder durch neue ersetzt werden; z. B. verschwindet die Kohäsion der festen Stoffe und die Elastizität der Gase.

Die Lösungsvorgänge sind wichtig für versch. chem. Gebiete; dementspr. ist auch das Studium der Gleichgewichte gelöster Stoffe (verd. Lös., S. 142) von hervorragender Bedeutung u. wird in der Mechanochemie besprochen.

Bringt man Gase oder miteinander mischbare Flüss. oder Lös. in gegenseitige Berührung, so lösen sich dieselben in kürzerer oder längerer Zeit freiwillig ineinander auf, unabhängig von ihrem spez. Gew., also unabhängig davon, ob der leichtere Stoff auf den schwereren geschichtet wird oder umgekehrt; dieser Vorgang heißt Diffusion (s. S. 124).

Früher betrachtete man als Lös. ausschließlich die Lös. von Gasen oder festen Stoffen in Flüss.; für solche flüss. Lös. oder „Lös. im engeren Sinne“ ist folgendes zu erwähnen:

Flüss. Lös., die in Berührung mit einem Überschusse des ge-

Digitized by Google

lösten Stoffes nichts mehr von diesem aufnehmen, heißen gesättigte, verdünntere Lös. als die gesättigten heißen ungesättigte, konzentriertere, die man unter bestimmten Bedingungen ebenfalls erhalten kann, heißen übersättigte (S. 129).

Ungesättigte u. übersättigte Lös. sind in Gegenwart eines ungelösten Überschusses des gel. Stoffes nicht beständig; erstere nehmen von ihm auf, letztere geben an ihn ab, bis das der gesättigten Lös. entspr. Gleichgewicht zwischen dem ungelösten Stoff u. dem Lösungsmittel entstanden ist. Lös., die sehr weit von ihrer Sättigung entfernt sind, heißen verdünnte.

Man unterscheidet die Stoffe in ihrem Verhalten zu flüssigen Lösungsmitteln als leicht-, schwer- u. unlösliche; in Wirklichkeit gibt es keine ganz unlöslichen Stoffe, aber bei vielen Stoffen ist die Löslichkeit so gering, daß sie für praktische Zwecke als unlöslich betrachtet werden können.

Die Löslichkeit eines Stoffes hängt ab von der Natur des Lösungsmittels u. von der Temp.; für jede bestimmte Temp. u. jedes bestimmte Lösungsmittel ist die Löslichkeit eine bestimmte Größe des betr. Stoffes; diese Größe wird entweder angegeben in der Anzahl von Grammen des Stoffes, welche mit 100 g des Lösungsmittels bei der betr. Temp. eine gesättigte Lös. geben oder in der Anzahl von Grammen des Stoffes, welche sich in 100 g der gesättigten Lösung befinden.

1. Gasförmige Lösungen.

Gase können, im Gegensatz zu anderen Stoffen, sich in jedem Verhältnisse ineinander lösen; das Volum eines Gasgemisches ist gleich der Summe der Volume seiner Bestandteile.

Alle untereinander in Berührung gebrachten Gase mischen sich freiwillig allmählich miteinander, unabhängig von dem Gew. der einzelnen Gase (Diffusion, S. 123); stülpt man z. B. auf ein Gefäß mit Kohlendioxydgas ein solches mit 22mal leichterem Wasserstoffgas, so tritt dennoch der Wasserstoff so lange in das untere Gefäß u. das Kohlendioxyd in das obere Gefäß, bis in beiden Gefäßen eine Mischung von ganz gleicher Zusammeensetzung entstanden ist.

Die Diffusionsgeschwindigkeit, d. h. die Geschwindigkeit der freiwilligen Mischung, der Gase ist der Quadratwurzel aus ihrer Dichte umgekehrt proportional, so daß z. B. die Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs, (welcher 16mal dichter wie Wasserstoff ist) in ein anderes Gas nur $^1/_4$ von der des Wasserstoffs beträgt.

In Gasgemengen verhält sich jedes Gas in bezug auf die von ihm abhängenden Erscheinungen so, als wäre es allein vorhanden, d. h. es bleiben die Eigensch. der einzelnen Gase,

Digitized by Google

z. B. deren Spannkraft, Lichtbrechung, Löslichkeit in Flüss., spez. Wärme, unverändert; z. B. ist der Druck, den ein in einem gegebenen Raum eingeschlossenes Gasgemenge ausübt (die Spannkraft), gleich der Summe der Einzeldrucke (Partialdrucke), welche die in dem Gemenge vorhandenen Gase für sich ausüben würden, wenn sie allein in dem gleichen Raume enthalten wären (DALTONS Gesetz).

Flüss. u. feste Stoffe lösen sich in Gasen nur auf, wenn sie verdampfen können, in welchem Falle die Verdampfung, gemäß dem DALTONschen Gesetz, so stattfindet, als wäre ein luftleerer Raum vorhanden.

2. Feste Lösungen.

Ebenso wie flüss. Stoffe oft in jedem Verhältnis sich in anderen lösen, so auch feste Stoffe; auch Gase oder Flüss. können mit festen Stoffen feste Lösungen bilden.

Manche Stoffe, welche feste Lös. miteinander bilden können, zeigen auch die Erscheinungen der Diffusion; z. B. diffundiert C in heißes Eisen, H in Palladium, Kupfer in darauf gepreßtes Zink usw. Verdünnte feste Lös. zeigen ähnliches Verhalten wie verd. flüss. Lös. (s. S. 28).

Lösungen fester Stoffe in anderen festen Stoffen sind z. B. die von versch. Metalloiden (C, P, Si) in Metallen, ferner die Legierungen, d. h. die nach unbestimmten Gewichtsverhältnissen entstehenden, gleichartigen (meistens wiederum festen) Mischungen der Metalle, welche durch Zusammenschmelzen der Metalle oder Mischen der geschmolzenen Metalle erhalten werden; die Mischung der Metalle kann bei vielen derselben nur innerhalb gewisser Gewichtsverhältnisse stattfinden.

Hierher gehören ferner die isomorphen Gemenge (Mischkristalle), d. h. die einheitlichen Kristalle, welche aus den Gemischen von Lösungen isomorpher Salze auskristallisieren u. an deren Aufbau sich die betreff. Salze in beliebig wechselnden Verhältnissen beteiligen können (S. 89); auch Glas scheint eine feste Lös. versch. Silikate zu sein.

Lösungen von Flüssigkeiten in festen Stoffen sind gewisse, wasserhaltige kieselsaure Mineralien (die Zeolithe), aus denen sich das Wasser in beliebigen Mengen entfernen oder durch andere flüss. Stoffe ersetzen läßt, ohne daß da-

Digitized by Google

durch eine Änderung ihrer äußeren Beschaffenheit, z. B. ihrer Durchsichtigkeit, eintritt.

Lösungen von Gasen in festen Stoffen bilden gewisse feingepulverte Metalle (Platin, Palladium, Gold), indem dieselben Gase aufnehmen u. in sich verdichten können, was wegen der Ähnlichkeit mit der Absorption (der Verdichtung von Gasen in flüss. Stoffen) Adsorption heißt.

Zu den Adsorptionserscheinungen rechnet man aber auch die allgem. Eigensch. aller festen Stoffe, auf ihrer Oberfläche Gase zu verdichten, welche namentlich bei Kohle, Kieselgur, Sand, gepulvertem Glas stark hervortritt, sowie die Eigensch. mancher poröser Stoffe (d. h. Stoffe mit großer Oberfläche), z. B. von Kohle, aus Lösungen gelöste Stoffe auf sich niederzuschlagen; diese Erscheinungen sind Äußerung der Oberflächenenergie und die entstandenen Gebilde sind nicht als feste Lös. zu betrachten.

Das Schmelzen von festen Lös. erfolgt entweder indem das ganze Gemenge flüss. wird oder indem zunächst nur ein Bestandteil flüss. wird. Der Schmelzpunkt (Erstarrungspunkt) liegt unter dem des am schwersten schmelzbaren, oft sogar unter dem des am leichtesten schmelzbaren Bestandteils, da ja der Schmelzpunkt eines Stoffes herabgesetzt wird (S. 28), wenn in demselben ein anderer Stoff gelöst ist. Die Erniedrigung des Schmelzpunkts zeigt sich namentlich ausgeprägt bei den Legierungen.

Bringt man eine feste Lös. wiederholt zum Schmelzen u. Erstarren, so kommt es oft vor, daß sich der eine Bestandteil z. T. abscheidet, schließlich aber, nach fortgesetzter Entfernung des Abgeschiedenen, sich ein Gemenge von konstanter Zusammensetzung u. konstantem, stets niedrigerem Schmelzpunkt bildet, welches sich beim weiteren Schmelzen, sowie Erstarren nicht mehr ändert u. eutektisches Gemenge oder Kryohydrat heißt; die Temp., bei der das eutektische Gemenge erstarrt, also das ganze geschmolzene Gemenge gleiche Zusammensetzung angenommen hat, heißt eutektischer oder kryohydratischer Punkt u. ist also der Schmelzpunkt desselben.

8. Flüssige Lösungen.

Dieselben sind die Lösungen im engeren Sinne (S. 123) u. entstehen dadurch, daß Flüss. entweder Gase oder andere Flüss. oder feste Stoffe derart in sich aufnehmen, daß eine neue, vollkommen gleichartige Flüss. mit neuen Eigensch. entsteht.

Die Löslichkeit ist versch. u. meistens begrenzt für versch. lösliche Stoffe in demselben Lösungsmittel u. für denselben löslichen Stoff in versch. Lösungsmitteln; sie ist abhängig von der Temp., u. besonders bei Gasen auch vom Druck.

Selbst dieselbe chem. Verb. kann je nach ihrem Gehalt an Kristallwasser eine versch. Löslichkeit haben; die anorg.

Digitized by Google

Verb. sind in der Mehrzahl in Alkohol unlösl., während die C-Verb. meist in Alk. oder Äther lösl. sind u. ihre Löslichkeit mit steigendem C-Gehalt abnimmt.

Flüss. Lös. stehen chem. Verb. sehr nahe; häufig scheiden sich daraus chem. Verb. des gel. Stoffes mit dem Lösungsmittel aus, z. B. viele wasserfreie Salze aus ihrer wäss. Lös. als Verb. mit Kristallwasser.

Die Löslichkeit eines Salzes wird durch Zusatz eines zweiten Salzes, welches dasselbe Metall oder denselben Säurerest enthält, verringert, während beim Zusatz eines anderen Salzes die Löslichkeit vermehrt wird (über die Erklärung dieser Erscheinung durch die Ionentheorie s. „Löslichkeitsprodukt").

Eine mehr oder minder vollkommene Trennung der Bestandteile flüss. Lös. kann durch die Destillation erfolgen.

Destillieren heißt eine Flüss. in Dampf verwandeln u. die Dämpfe durch Abkühlung wieder verdichten; gelöste Gase entweichen dabei ganz oder teilweise (S. 130), feste Stoffe bleiben zurück.

Rektifikation heißt eine wiederholte Destillation einer Flüss. behufs vollkommener Befreiung derselben von Beimengungen.

Trockene Destillation heißt die Zersetzung org. nichtflüchtiger Verb. durch Hitze bei Luftabschluß, wobei feste, flüss. u. gasförmige Zersetzungsprodukte erhalten werden.

Fraktionierte Destillation heißt die Destillation, wenn die bei versch. Temp. verdampfenden Bestandteile einer Lös. gesondert aufgefangen werden (S. 131).

a. Lösungen von Gasen in Flüssigkeiten.

Gase lösen sich in Flüss. bei einem bestimmten Druck u. einer best. Temp. in einer best. Menge auf.

Die Lös. von Gasen in Flüss. heißt auch Absorption u. findet stets unter Wärmeentwickelung statt, da das Gas dabei verflüssigt wird (S. 105); am schwersten verflüssigbare Gase werden daher auch am wenigsten gelöst.

Jedes Gas löst sich in einer bereits mit einem anderen Gase gesättigten Flüss. gerade so, als wenn das gelöste Gas nicht vorhanden wäre; man mißt gel. Gasgewichtsmengen dem Vol. nach u. zwar bei 0^0 u. 1 Atm. Druck.

Das Lösungsvermögen einer Flüss. für Gase nimmt mit deren Temperaturerhöhung immer mehr ab, aber auch beim Erstarren des Lösungsmittels entweichen die gel. Gase. Flüss., welche bereits feste oder flüss. Stoffe gel. enthalten, lösen von Gasen weniger als reine Flüss. (Auffangen von in Wasser lösl. Gasen über heißem Wasser oder über Salzlösung.)

Digitized by Google

Die von einer best. Flüssigkeitsmenge gelöste Gewichtsmenge eines Gases ist direkt proportional dem Drucke, unter welchem das Gas beim Lösungsvorgange steht (Henry-Daltonsches Gesetz, für sehr leichtlös. Gase nicht gültig, da hier jedenfalls meistens chem. Verb. eintritt), so daß also 1 Vol. einer Flüss. bei 2 Atm. Druck die doppelte Gasgewichtsmenge (aber die gleiche Raummenge, s. Boyle-Mariottesches Gesetz S. 107) wie bei 1 Atm. Druck löst; wird der Druck verringert, so muß dementspr. ein Teil des gel. Gases entweichen (Schäumen von Champagner, Sodawasser usw.); eine Lös. von Ammoniakgas in Wasser wird so lange ersteres abgeben, bis dessen Druck in dem Raume oberhalb der Flüss. hinreichend groß geworden ist; bringt man in den Raum Schwefelsäure, welches alles darin enthaltene Ammoniak bindet, so müssen immer neue Ammoniakmengen aus der Lös. entweichen, bis dieselbe kein Ammoniak mehr enthält.

Trotzdem der Gesamtdruck, welchen ein Gasgemenge ausübt, der Summe seiner Partialdrucke entspricht, d. h. der Drucke, welche jedes der Gase für sich allein ausübt, so wird doch aus einem Gasgemisch von jedem Gas nur soviel absorbiert, als seinem Partialdrucke entspricht; leitet man daher ein anderes Gas durch oder über eine Gaslösung, so führt dasselbe jede ausgeschiedene Menge des gel. Gases hinweg, infolgedessen dessen Partialdruck immer kleiner und die Flüss. von dem zuerst gel. Gase befreit wird; kocht man eine Gaslös., so wirken die Dämpfe des Lösungsmittels fortführend auf die Mengen des ausgeschiedenen Gases, bis die Flüss. nichts mehr von dem gel. Gase enthält.

Über die Diffusionserscheinungen bei miteinander in Berührung gebrachten Flüss. oder Lös. s. S. 132.

b. Lösungen fester Stoffe in Flüssigkeiten.

Die Löslichkeit fester Stoffe in Flüss. ist eine begrenzte; dieselbe ist abhängig von der Natur der sich lösenden Stoffe, von der Temp., von der Gegenwart in der Flüss. schon gelöster Stoffe u. in ganz geringem Grade vom Drucke.

Wenn der Druck einer gelösten Substanz (deren osmotischer Druck, S. 137) in der Flüss. ebenso groß ist, wie der Lösungsdruck des noch ungelösten Stoffes (d. h. wie dessen Bestreben in Lös. überzugehen), so ist Gleichgew. vorhanden, d. h. die Lösung ist jetzt gesättigt.

Die Lös. findet meist unter Wärmebindung statt, indem dabei (wie beim Verdampfen eines flüss. oder festen Stoffes die Mol. in den über ihnen befindlichen Raum mit einem gewissen Druck, dem Dampfdruck, eintreten) die Mol. mit einem gewissen Druck (den Lösungsdruck) in das Lösungsmittel getrieben werden, wobei Energie in Form von Wärme der Umgebung (wie beim Verdampfen) entzogen wird.

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

Digitized by Google

Verbindet sich ein Stoff mit einem Teile des Lösungsmittels chem., so wird Wärme frei, wenn die Wärmemenge, welche bei der chem. Vereinigung frei wird, größer ist, als die zur Verflüssigung verbrauchte; z. B. löst sich wasserfreies Chlorcalcium unter Wärmeentwick. in Wasser, da es einen Teil desselben chem. bindet, kristallwasserhaltiges Chlorcalcium löst sich hingegen unter Abkühlung in Wasser.

Die Wärmebindung ist um so stärker, je rascher die Lös. erfolgt, ferner bei wäss. Lös., wenn man, statt die Stoffe in Wasser zu lösen, mit Eis oder Schnee mischt, weil diese dann durch das Lösungsbestreben des Stoffes flüssig werden u. durch die dabei notwendige Schmelzwärme (S. 89) noch weitere Abkühlung bewirken. Hierauf beruht die Wirkung der Kältemischungen; z. B. sinkt bei Herstellung einer gesätt., wäss. Lös. von Ammoniumchlorid die Temp. um 18°, von Chlorcalcium um 23°, von Schwefelcyanammonium um 31°; es sinkt die Temp. beim Mischen von 1 T. Kochsalz mit 2 T. Schnee auf −20°, von 2 T. Chlorcalcium mit 1 T. Schnee auf −42°.

Löst sich ein Stoff unter Wärmebindung, so nimmt seine Löslichkeit mit wachsender Temp. zu, löst er sich unter Wärmebildung, so nimmt die Löslichkeit mit wachsender Temp. ab (s. Prinzip des beweglichen Gleichgewichts); daher ist beim Erwärmen bei manchen Stoffen die Zunahme der Löslichkeit nur gering (z. B. bei Kochsalz), bei manchen nimmt die Löslichkeit sogar ab (z. B. bei Gips, Calciumhydroxyd), u. bei einigen wächst die Löslichkeit bis zu einer gewissen Temp., um dann wieder abzunehmen, wobei der sich dann abscheidende, vorher gelöste Stoff (der Bodenkörper) die Löslichkeitsverhältnisse bestimmt (s. Gleichgewicht).

Heiß gesätt. Salzlös. scheiden häufig, wenn man sie ohne Erschütterung u. geschützt vor Staub erkalten läßt, nichts von dem gel. Stoff ab, trotzdem sie nach dem Erkalten noch viel mehr gel. enthalten, als unter gew. Umständen möglich ist; solche Lös. heißen übersättigte (Analogie mit überschmolzenen Stoffen S. 90).

Bringt man in eine solche Lös. eine wenn auch unendlich kleine Menge (einen Kristallkeim) desselben Salzes, das in der Lös. enthalten ist, oder eines demselben isomorphen Salzes, so scheidet sich so viel von dem gel. Salze aus, daß eine ges. Lös. entsteht; auch hineinfallender Staub oder Umrühren mit einem Glasstab können das Ausfallen bewirken, doch geschieht dies nur dann, wenn diesen Gegenständen Spuren derselben Salze anhaften, welche in der Lösung enthalten sind.

Gesätt. Lös. befinden sich im stabilen, übersättigte Lös. im metastabilen Gleichgew. (s. dieses). Mutterlauge heißt eine Salzlös., aus welcher durch Abdampfen oder Abkühlen ein Teil der gel. Salze abgeschieden wurde, während ein Teil der Salze, bzw. alle leichtl. Salze, noch in derselben gelöst sind.

Durch in Flüss. gel. feste Stoffe wird der Gefrierpunkt u. Dampfdruck der Flüss. erniedrigt, der Siedepunkt erhöht (s. S. 25 u. S. 137).

Digitized by Google

c. Lösungen von Flüss. in anderen Flüssigkeiten.

Diese Lös. findet meistens unter Wärmeentwick. statt u. dementspr. nimmt die Löslichkeit dann mit wachsender Temp. ab (S. 129); der Druck hat nur ganz geringen Einfluß.

Manche Flüss. lösen sich in jedem Verhältnisse, z. B. Weingeist in Wasser, manche lösen sich nur in bestimmten Gewichtsverhältnissen, z. B. Äther in Wasser u. Wasser in Äther.

Die Eigensch. dieser Lös. können im allgemeinen nicht aus denen der Bestandteile abgeleitet werden; z. B. ist das Volum der Mischung nicht gleich der Summe der Volume der Bestandteile, sondern meist kleiner (so bei Wasser und Weingeist), zuweilen auch größer (so bei Weingeist u. Schwefelkohlenstoff), so daß das spezif. Gew. der Lös. ein anderes ist, wie das durch Rechnung gefundene.

Die Änderung der Zusammensetzung gemischter Flüss. durch Destillation (S. 127) erfolgt stets so, daß der Dampfdruck abnimmt, also der Siedepunkt steigt.

Zwei ineinander unlösl. Flüssigkeiten lagern sich nach ihrem spez. Gew. übereinander, z. B. Wasser u. Benzol; destilliert man ein solches Gemenge flücht. Stoffe, so zeigt das überdestillierende Gemenge eine konstante Zusammensetzung, solange noch beide Bestandteile im Destillierkolben vorhanden sind; der Siedepunkt des Gemenges ist niedriger als der jedes einzelnen Bestandteiles.

Zwei Flüssigkeiten, von denen jede in der anderen nur wenig löslich ist, geben beim Mischen ebenfalls zwei Schichten, von denen jede vorwiegend aus je einer der Flüss. besteht; beim Destillieren finden dieselben Verhältnisse statt, wie bei nicht mischbaren Flüss.; der Siedepunkt des Gemenges kann unter dem Siedepunkt des leichter flücht. Bestandteiles liegen, er kann aber auch höher sein, aber nicht höher als der Siedepunkt des schwerer flüchtigen Bestandteiles.

Zwei in jedem Verhältnisse mischbare Flüssigkeiten zeigen beim Destillieren folgendes verwickeltere Verhalten:

Der Siedepunkt des Gemenges kann niedriger sein, als der des leichter flüchtigen Bestandteiles; beim Destillieren geht dann eine konstante Mischung von konstantem niedrigstem Siedepunkt über, so daß man im Rückstande schließlich den im Überschuß vorhandenen Bestandteil erhält.

Der Siedepunkt des Gemenges kann aber auch höher sein, als der jedes Bestandteiles; beim Destillieren geht dann zunächst der im Überschuß vorhandene Bestandteil über, bis der Rückstand die Zusammensetzung erreicht hat, daß der Siedepunkt steigt, worauf ein konstantes Gemenge von konstant höchstem Siedepunkt destilliert.

Solche konstant siedende Gemenge treten namentlich bei den

Digitized by Google

wäss. Lös. flücht. Säuren auf (s. Salz-, Schwefel-, Salpetersäure); erhitzt man z. B. eine Salpetersäurelös., so geht bei verd. Lösung Wasser, bei konz. Lös. Salpetersäure so lange über, bis der Siedepunkt 121° erreicht, worauf ein konstantes Gemenge von 68 T. Salpetersäure u. 32 T. Wasser übergeht, man hielt solche Gemenge früher für chem. Verb., aber ihr Wassergehalt entspricht nicht dem Gesetz der multiplen Proportionen u. ändert sich auch mit Druck.

Der Siedepunkt des Gemenges kann höher sein, als der des leichter flüchtigen, aber niedriger als der des schwerer flüchtigen Bestandteiles, so daß infolgedessen die Siedepunkte aller möglichen Gemenge zwischen denen der reinen Bestandteile liegen; beim Destillieren werden daher, indem der Siedepunkt stets steigt, die zuerst übergehenden Anteile mehr von dem niedriger siedenden, die zuletzt übergehenden Anteile mehr von den höher siedenden Bestandteilen enthalten; unterwirft man die zuerst übergehenden Anteile einer wiederholten Destillation, so kann man die einzelnen Bestandteile immer mehr voneinander trennen (fraktionierte oder gebrochene Destillation, S. 127).

Enthalten zwei in Berührung befindliche Flüss., welche sich nicht oder wenig ineinander lösen, einen dritten Stoff gelöst, so teilen sich beide Flüss. in einem ganz bestimmten Verhältnis in den dritten Stoff; dieses Verteilungsverhältnis eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln heißt Teilungskoeffizient u. man kann mit Hülfe desselben die Mol.-Größe des betr. Stoffes in den beiden Flüss. vergleichen; kommt dem gelösten Stoff in beiden Flüss. gleiche Mol.-Größe zu, so ist der Teilungskoeffizient von der Konz. der beiden Lösungen der Stoffe unabhängig, kommt dem Stoff aber versch. Mol.-Größe zu, so ändert sich der Koeffizient mit der Konzentration der beiden Lösungen.

4. Verdünnte Lösungen.

Ebenso wie genügend verdünnte Gase bestimmten Gesetzen, den Gasgesetzen, folgen, tun dies auch Lös., welche eine genügende Verdünnung besitzen (s. S. 25) u. auf diesem Verhalten der Lös., ausgehend von den Erscheinungen der Diffusion u. Osmose, hat VAN'T HOFF die Theorie des osmotischen Drucks oder der verd. Lös. u. ARRHENIUS die Theorie der Ionen oder der elektrolytischen Dissoziation begründet.

Die Theorie des osmot. Drucks gilt anscheinend nicht nur für verd. Flüss., sondern auch für verd. feste Lös., wie schon S. 28 gezeigt wurde.

Wie der Gasdruck bei stark komprimierten Gasen rascher zunimmt, als dem BOYLE-MARIOTTEschen Gesetz entspricht, so nimmt auch der osmot. Druck der Lös. mit wachsender Konz. derselben rascher zu; die aus dem Verhalten verd. Lös. abgeleiteten Gesetze gelten daher wie bei Gasen nur

Digitized by Google

bis zu einer gewissen Konz. u. ist deren Kenntnis für konzentriertere Lösungen noch wenig fortgeschritten.

a. Diffusion und Osmose.

Die freiwillige gegenseitige Lös. (Mischung) zweier sich berührender Flüss. oder Lös. oder Gase heißt Diffusion (s. S. 123); während sich Gase unabhängig von ihrer Natur bei der gegenseitigen Berührung in jedem Verhältnisse mischen (S. 124), ist für die Möglichkeit der Diffusion bei Flüss. deren Natur, bei Lös. die Natur der Bestandteile der Lös. maßgebend.

Überschichtet man eine spez. schwerere Flüss. mit einer mischbaren spez. leichteren Flüss. oder überschichtet man eine Lös. mit dem Lösungsmittel, so tritt auch hier der spez. leichtere Stoff so lange in die spez. schwerere Flüss., bzw. der gelöste Stoff so lange in das spez. leichtere Lösungsmittel, bis er durch die ganze Flüss. gleichmäßig verteilt ist u. ebenso diffundiert die aufgeschichtete mischbare Lösung eines Stoffes in die Lösung eines anderen Stoffes.

Der gelöste Stoff verhält sich also dem Lösungsmittel gegenüber ähnlich wie ein Gas gegenüber einem leeren Raume u. die gel. versch. Stoffe zweier Lös. verhalten sich zueinander wie zwei versch. Gase; Gase u. gelöste Stoffe haben das Bestreben, den ihnen dargebotenen Raum (Gase die sie umgebenden Gefäße, Lös. die sie umgebende Flüss.) gleichmäßig zu erfüllen.

Die Diffusionsgeschwindigkeit gel. Stoffe hängt von der Natur derselben u. des Lösungsmittels, sowie von der Konz. u. von der Temp. des letzteren ab.

Bei diffusionsfähigen Flüss., sowie bei allen Gasen wird die Diffusion nicht aufgehoben, wenn man die Stoffe durch eine poröse Scheidewand trennt.

Die Diffusionsgeschwindigkeit wird durch die durchlässige (poröse) Scheidewand für die versch. gelösten Stoffe in sehr versch. Grade verzögert, so daß sie zur Trennung gewisser gelöster Stoffe (s. unten) dienen kann.

Die Diffusion von Flüss. u. Lös. durch eine poröse Scheidewand heißt Osmose (*ὠσμός*, Antrieb); die der Osmose mehr oder minder leicht fähigen Stoffe, wozu viele Säuren und alle kristallisierbaren Stoffe gehören, heißen Kristalloide, im Gegensatz zu den der Osmose schwer

Digitized by Google

fähigen Kolloiden oder Gelatinoiden (vom Leim, colla oder gelatina, so benannt). Die Osmose der Kolloide ist so langsam, daß sie praktisch nicht in Betracht kommt.

Die Durchlässigkeit der Scheidewände ist eine ganz versch., je nach der Natur derselben u. der Flüss. oder Lös., sowie nach der Konz. der letzteren; es gibt Membranen, welche mehr für Wasser u. solche die mehr für org. Flüss., u. anderseits solche, die nur für Wasser aber nicht für darin gelöste Stoffe durchlässig sind; letztere heißen semipermeable oder halbdurchlässige Membranen u. sind von Bedeutung für die Bestimmung des osm. Drucks (S. 135).

Die Osmose kann zur Trennung der Kristalloide von den Kolloiden, die sich nebeneinander in wäss. Lös. befinden, dienen; diese Trennung heißt Dialyse und wird mit dem Dialysator ausgeführt.

Derselbe besteht aus einem beiderseits offenen Gefäße, dessen Boden eine durchlässige Membran (z. B. eine Tierblase oder Pergamentpapier) bildet, und welches mit seinem unteren Teil in ein größeres mit Wasser gefülltes Gefäß eintaucht; bringt man eine wäss. Lös. von Kolloiden u. Kristalloiden in das Gefäß mit der Membran, so diffundieren die Kristalloide so lange in das äußere Wasser u. umgekehrt das äußere Wasser in das innere Gefäß, bis das innere u. äußere Wasser denselben Gehalt an Kristalloiden besitzt; bringt man hierauf den Dialysator wieder in ein Gefäß mit reinem Wasser, so vollzieht sich dieser Vorgang aufs neue u. nach mehrmaliger Erneuerung des äußeren Wassers enth. schließlich der Dialysator eine nur noch Kolloide enthaltende wäßrige Lösung.

b. Die Kolloide.

Die Eigensch. als Kolloide (s. oben) aufzutreten kommt fast ausschließlich den amorphen Stoffen, bzw. den amorphen Modif. der Stoffe, zu.

Zu den Kolloiden gehören viele im Pflanzen- u. Tierreich verbreitete, in Wasser lösl. Stoffe, z. B. Leim, Eiweiß, Gummi, Dextrin, Gerbsäuren, sowie viele in Wasser direkt unlösliche Stoffe, z. B. Stärke, Kieselsäure, viele Hydroxyde u. Sulfide der Metalle und sogar viele Metalle; die in Wasser unlösl. Kolloide können durch gewisse Manipulationen in verd. kolloidaler, wäss. Lös. erhalten werden u. aus diesen Lös alsdann oft als in Wasser lösl. Fällungen erhalten werden.

Die betr. Lös. der meisten Metalle erhält man, wenn man diese unter Wasser mit Hülfe des elektr. Flammenbogens zerstäubt, die Lös. der anderen Kolloide erhält man, wenn man die wäss. Lös. ihrer Salze mit gewissen Salzen, Säuren

Digitized by Google

oder Basen versetzt u. hierauf die Lös. dialysiert, wodurch die entstandenen Kristalloide entfernt werden; z. B. erhält man aus verd. Natriumsilikatlös. u. Salzsäure eine Lös. von Alkalichlorid u. kolloid. Kieselsäure, welche bei der Dialyse eine reine Lös. der Kieselsäure im Dialysator hinterläßt (S. 133).

Die flüss. kolloidalen Lösungen heißen Sole; dieselben verhalten sich z. T. wie echte Lös., z. T. wie Suspensionen der fein verteilten Kolloide in Wasser (Pseudolös.); sie unterscheiden sich von den Lös. der Kristalloide dadurch, daß sie, selbst in ziemlich konz. Lös. einen nur ganz geringen osmotischen Druck zeigen (u. dementspr. ganz geringe Siedepunktserhöhung u. Gefrierpunktserniedrigung, also ein sehr hohes Mol.-Gew. haben), sowie auch durch andere abweichende Eigensch.; z. B. zersetzen sie sich oft freiwillig, immer aber beim Erhitzen oder auf Zusatz von Spuren von Säuren, Basen oder Salzen, indem dadurch das Kolloid in Flocken abgeschieden (ausgeflockt) wird; bei vielen Kolloiden kann deren konzentriertere Lös. dabei als Ganzes gallertartig erstarren; manche Lös., z. B. von Gelatine u. Agar-Agar, erstarren nur unterhalb gewisser Temp. u. werden oberhalb derselben wieder flüssig.

Die gallertartig erstarrten (gelatinierten) kolloid. Lös. heißen Gele; dieselben gestatten den Lös. von Kristalloiden den Durchgang, bzw. nehmen dieselben auf; den Lös. von anderen Kolloiden gestatten die Gele den Durchgang nicht, sondern nur dem Wasser der Lös.; die Wirkung der bei der Dialyse als Scheidewände dienenden tierischen oder pflanzlichen Stoffe ist auf deren Gelcharakter zurückzuführen.

Die aus ihren Lös. durch vorerwähnte Methoden abgeschiedenen Kolloide sind z. T. in reinem Wasser wieder löslich, z. T. unlöslich, z. T. bilden sie mit demselben nur noch Gele; einige Schwermetallsole, z. B. der Platin- u. Goldsol, zeigen die Eigensch. von Enzymen u. heißen daher auch anorg. Enzyme; dieselben können wie die org. Enzyme durch gewisse Gifte in ihren Wirkungen geschwächt werden.

Alle Sole sind elekt geladen, wobei das Lösungswasser die entgegengesetzte elekt. Ladung zeigt; dementspr. gibt es sowohl Sole, welche an der Kathode, als solche, welche an der Anode durch den elekt. Strom gefällt werden; gleich elekt. geladene Sole fällen sich nicht, ungleich elekt. geladene fällen sich.

Beim Eintragen von Metallstückchen in geschmolzene Elektrolyte steigen von dem Metall nebelförmige Gebilde (sog. Metallnebel) in der Schmelze empor, die sich allmählich mit durchsichtiger Färbung lösen u. beim Erkalten fast vollständig wieder

Digitized by Google

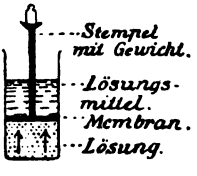
als Metall absetzen; diese Nebel können feine Suspensionen des Metalls oder kolloidale Lös. desselben in der Schmelze sein; auf einer solchen Lös. von Metallen in geschmolzenem Glase scheint die Färbung der Gläser zu beruhen (Gold- u. Kupferrubingläser).

c. Der osmotische Druck.

Wie die Mol. der Gase das Bestreben haben, sich zu verbreiten u. dadurch einen Druck auf die Wandungen der sie umschließenden Gefäße ausüben, so auch die Mol. gel. Stoffe, wodurch sie einen Druck auf ihr Lösungsmittel ausüben; dieser Druck ist in Lös. von versch. Gehalt an festen Stoffen (also bei Lös. von versch. Konz.) versch. groß; er ist die Ursache der Diffusion bzw. Osmose u. heißt daher osmotischer Druck; derselbe kann oft viele Atm. betragen; daß trotz dieses hohen Drucks die Diffusion bei Flüss. ziemlich langsam verläuft, ist auf die Reibung, welche die Mol. der gelösten Stoffe bei ihrer Bewegung in der Flüss. erleiden, zurückzuführen.

Um den Druck der gel. Stoffe auf ihre Lösungsmittel zu bestimmen, muß man einen Dialysator mit einer besonderen Membran anwenden, welche nur für das Lösungsmittel, nicht aber für den gelösten Stoff durchlässig ist und daher halbdurchlässige oder semipermeable Membran heißt; dieselbe besteht aus einem porösen Tonzylinder, der mit einer dünnen Schicht von Ferrocyankupfer überzogen ist; auch in der Pflanzen- u. Tierwelt finden sich semipermeable Membranen.

Bringt man nun eine Lös. in einen Dialysator mit einer semipermeablen Membran und stellt denselben in ein Gefäß mit dem Lösungsmittel, so werden die Mol. des gel. Stoffes, in ihrem erfolglosen Bestreben sich in dem Lösungsmittel zu verbreiten, auf die Membran einen Druck ausüben, der osmot. Druck (ὠσμός, der Stoß) heißt. Denkt man sich die semipermeable Membran als Stempel in einem Gefäß verschiebbar, so wird der Stempel durch den osmot. Druck gehoben werden u. es bildet sich nach dem Grundsatze von Wirkung und Gegenwirkung ein Druck in entgegengesetzter Richtung aus, infolgedessen das Lösungsmittel zur Lös. dringt, bis der Druck eine best. Größe erreicht hat; wird hingegen der Stempel mit Gew. so weit belastet, daß seine Verschiebung nicht stattfinden kann, so entspricht die Belastung dem von den Mol. des gelösten Stoffes ausgeübten osmotischen Drucke.



In sehr verd. Lös. sind die Mol. der gel. Stoffe so weit voneinander entfernt, daß nur noch solche

Digitized by Google

Eigensch., welche von der Anzahl der Mol. abhängen, zur Geltung kommen, weshalb verd. Lös. in ihrem allgem. Verhalten vollkommen mit den Gasen übereinstimmen; daher folgt der osmot. Druck verd. Lös. demselben Gesetz wie der Druck der Gase (Theorie des osmot. Drucks von VAN'T HOFF).

Wie S. 24 gezeigt wurde, nimmt 1 Grammol. eines jeden Gases bei 0° u. 1 Atm. Druck den Raum von 22,4 Liter ein; wenn es nun auf 1 l zusammengedrückt würde, so müßte es einen Druck von 22,4 Atm. ausüben, u. genau denselben osmot. Druck erzeugt 1 Mol. eines jeden Stoffs, der sich in 1 Liter Lös. befindet; ist also das Gew. einer Substanz und deren osmot. Druck bekannt, so läßt sich die Gewichtsmenge, welche in 1 Liter gelöst einen Druck von 22,4 Atm. ausübt, leicht berechnen.

Daß der osmot. Druck (E) für alle gelösten Stoffe gleichgroß (eine Konstante) ist, wenn man denselben statt auf 1 g des Stoffes auf dessen Grammolekül (M) berechnet, also $M \cdot E =$ Konst. u. sich daraus das Mol.-Gew. $M =$ Konst. $/ E$ berechnen läßt, wurde bereits S. 27 erörtert, ebenso, daß man wegen versch. Schwierigkeiten den osmot. Druck meist indirekt ermittelt aus anderen Eigensch. der Lös., welche mit dem osmot. Druck nahe zusammenhängen, nämlich aus dem Dampfdruck, Siedepunkt, Gefrierpunkt der Lös., was nicht nur eine Vereinfachung für die Bestimmung des Mol.-Gew. ist, sondern auch für die Bestimmung des osmot. Drucks in den Lös., welche die Pflanzen u. Tiere enthalten, denn der osmot. Druck der Elektrolyte (S. 137) ist ein fundamentaler Faktor in den versch. Lebensfunktionen der Lebewesen.

Der Zusammenhang zwischen dem osmot. Druck u. der Dampfdruck- u. Gefrierpunkterniedrigung, sowie der Siedepunkterhöhung ergibt sich aus folgenden Betrachtungen:

Verdampft eine Lös., so entweicht nur das Lösungsmittel, u. gefriert eine Lös., so scheidet sich zuerst nur das Lösungsmittel aus, wodurch das Lösungsmittel konzentrierter, also die Mol. des gel. Stoffs in dem flüssigbleibenden T. auf einen kleineren Raum zusammengedrängt werden; wie nun beim Zusammendrücken von Gasen deren Druck vergrößert wird, so vergrößert sich auch hier der osmot. Druck der konz. Lös., wodurch das Verdampfen und Gefrieren des Lösungsmittels erschwert, also der Dampfdruck und der Gefrierpunkt erniedrigt werden.

Da der Siedepunkt die Temp. ist, bei welcher der Dampfdruck einer Flüss. dem Luftdruck das Gleichgew. hält, so bedarf es, wenn der Dampfdruck einer Flüss. durch Auflösen eines Stoffes erniedrigt wird, einer größeren Wärmezufuhr, also einer höheren Temperatur, damit der Dampfdruck wieder dem Luftdruck gleich wird.

Digitized by Google

Hieraus erklärt sich die S. 26 besprochene Übereinstimmung äquimolekularer Lösungen in bezug auf ihren osmotischen Druck, Dampfdruck, Siedepunkt und Gefrierpunkt.

Wie aber manche vergaste Verb. infolge Zerfalls ihrer Mol. (s. unten) einen größeren Gasdruck zeigen können, als ihrem Mol.-Gew. entspricht, so gibt es auch eine Reihe von Verb., die Elektrolyte, welche gelöst, ebenfalls infolge Zerfalls ihres Mol. (S. 28 u. S. 138), einen größeren osmot. Druck usw. zeigen, als ihrem Molekulargewicht entspricht.

Wie ferner versch. vergaste Stoffe, je nach der Temp., aus einfachen oder polymeren Mol. bestehen können u. im letzteren Falle einen kleineren Gasdruck zeigen, als ihrem einfachen Mol.-Gew. entspricht, so zeigen auch manche gelöste flüss. Stoffe, namentlich die org. Hydroxylverb mit niederem Mol.-Gew., die Eigensch. sich zu polymerisieren u. dementspr. einen kleineren osmot. Druck zu zeigen; man bezeichnet diese Eigensch., welche meistens nur bis zur Bildung von Doppelmolekülen führt, als „Assoziation"; Stoffe, die in Gasform als polymere Mol. auftreten können, tun dies auch meistens in flüssiger Form.

d. Der osmotische Druck der Elektrolyte.

Die Säuren, Basen u. Salze heißen auch Elektrolyte (*λύω* ich löse), weil sie nur im gelösten oder flüss. (geschmolzenen) Zustand den elektr. Strom leiten; dieselben zeigen in wäss. Lös. einen höheren osmot. Druck usw., als ihnen nach ihrem Mol.-Gew. zukommt u. der mit zunehmender Verdünnung der Lös. bis zu einer bestimmten Größe zunimmt (S. 28), ein Verhalten, das auch viele vergaste Stoffe bei zunehmender Temp. in bezug auf ihren Gasdruck zeigen.

Wie der zunehmende Gasdruck mancher gasförmiger Stoffe auf einer Vermehrung der Mol. derselben beruhen muß, indem die ursprünglich vorhandenen Mol. in zunehmendem Maße in einfachere Mol. zerfallen (s. thermische Dissoz.), so läßt sich auch der zunehmende osmot. Druck gelöster Elektrolyte dadurch erklären, daß in wäss. Lös. eine Zunahme der Mol. derselben erfolgt, indem die ursprünglich vorhandenen Mol. durch den Lösungsvorgang in kleinere Massenteilchen (die Ionen, s. S. 139) so lange gespalten werden, bis bei einer bestimmten Verdünnung die Spaltung vollkommen wird.

Da der osmot. Druck, analog dem Gasdruck, durch Stöße der Mol. der gelösten Stoffe entsteht, so muß er sich bei der Vermehrung der frei beweglichen Massenteilchen

Digitized by Google

ebenfalls vermehren; stellt man eine genügend verd. Lös. von HCl oder NaCl her, so enthält dieselbe nur noch die Spaltlinge H + Cl oder Na + Cl u. es beträgt dann der Grenzwert des osmot. Drucks (u. dementspr. die Siedepunktserhöhung, Gefrierpunktserniedrigung u. Erhöhung der molek. elektr. Leitfähigkeit) der Lös. das Doppelte, für $Ba(OH)_2$ oder $BaCl_2$ oder H_2SO_4, die in $Ba + 2OH$, $Ba + 2Cl$, $2H + SO_4$ zerfallen, das Dreifache wie bei einem nichtdissoz. Mol.

Die Annahme der Vermehrung der Mol. durch den Lösungsvorgang wird bekräftigt durch das Verhalten der verd. Lös. der Elektrolyte gegen den elektr. Strom (s. Elektrochemie), indem die molek. elektr. Leitfähigkeit derselben ebenfalls, proportional dem osmot. Druck usw., mit zunehmender Verdünnung bis zu einem best. Grenzwert ansteigt.

Man kann daher mit Kenntnis dieses Grenzwertes den Grad der Dissoz. eines Elektrolyten in Lös. von versch. Konz. berechnen, ferner statt der oft schwierig auszuführenden Bestimmung des osmot. Drucks usw., dessen Größe aus der Größe der elektr. Leitfähigkeit der betr. Lös. ableiten, ferner kann man aus der Zunahme der elektr. Leitfähigkeit von chem. reinem Wasser (das ein Nichtleiter ist) beim Schütteln mit scheinbar unlösl. Elektrolyten selbst eine spurenweise Löslichkeit derselben feststellen.

Der Vorgang der Spaltung der Elektrolyte bei deren Auflösung heißt elektrolytische Dissoz.; das Beiwort „elektrolytisch" verweist auf die regelmäßige Begleiterscheinung der elektr. Leitfähigkeit, die in allen Fällen der betreffenden Dissoziation auftritt.

Die Elektrolyte müssen auch geschmolzen mehr oder minder elektrolytisch dissoziiert sein, da sie in diesem Zustande, unter ähnlichen Erscheinungen wie gelöst, den elekt. Strom leiten; doch ist im allgemeinen die Dissoz. geschmolzener Elektrolyte noch wenig erforscht, so daß sich die Kenntnis der betr. Verhältnisse fast ganz auf gelöste Elektrolyte, u. vor allem auf in Wasser gelöste, bezieht.

Die elektrol. Dissoz. verschwindet wieder, wie jede Dissoz. Erscheinung, wenn die spaltende Ursache aufhört, daher werden beim Verjagen des Lösungsmittels durch Abdampfen usw. wieder die unveränderten Elektrolyte erhalten.

Die elektrol. Dissoz. ist von der thermischen Dissoz. (s. diese) dadurch unterschieden, daß bei ihr die Mol. der Verb. nicht in einfachere, frei für sich existenzfähige Mol. zerfallen, sondern in nicht iso-

Digitized by Google

lierbare, nur in Lös. existenzfähige Atome oder Atomgruppen, welche man als entgegengesetzt elekt. geladen betrachtet u. Ionen (*ἰών* wandernd) nennt, da sie auch bei der Einwirkung des elektr. Stroms auf die Lös. der Elektrolyte gewissermaßen mit diesem durch die Flüss. zu den Elektroden wandern (Theorie der Ionen oder der elektrol. Dissoz. von ARRHENIUS).

Löst man z. B. NH_4Cl in Wasser, so dissoziiert es in die Ionen NH_4 u. Cl, wird es aber durch Erhitzen in Gasform gebracht, so dissoziiert es in die nichtelektr. Mol. NH_3 u. HCl; HJ dissoziiert beim Lösen in Wasser in die Ionen H u. J, beim Erhitzen in die nichtelektr. Mol. H_2 u. J_2. Die Trennung der Produkte der therm. Dissoz. kann durch Diffusion erfolgen, die der Produkte der elektrolytischen Dissoz. nur durch Elektrolyse.

Die Annahme einer elekt. Ladung der Ionen wird veranlaßt durch das Verhalten der verd. Lös. gegen den elekt. Strom, sowie durch das abweichende chem. Verhalten der Ionen von den ihnen gleichartigen Atomen oder gleich aufgebauten Molekülen.

Jedes Mol. eines Elektrolyten zerfällt bei der elektrolyt. Dissoz. teilweise oder ganz, je nach dem Grad der Verd. seiner wäss. Lös. einerseits in mit pos. Elektr. geladene Atome oder Atomgruppen (Ionen), welche Kationen heißen, u. anderseits in mit ebensoviel neg. Elektr. geladene Atome oder Atomgruppen (Ionen), welche Anionen heißen; diese Bezeichnungen rühren her von der Eigensch. der betr. Ionen, bei der Elektrolyse mit dem elektr. Strom entweder zur Kathode oder zur Anode (s. Elektrochemie) zu wandern.

Der Zerfall der Mol. in Ionen ist ein chem. Vorgang, zu dessen Verlauf dieselbe Energiemenge angewendet werden müßte, welche bei der Bildung der meisten Mol. aus ihren Atomen oder einfacheren Mol. frei geworden ist (z. B. als Wärme), was aber nicht stets der Fall ist, denn z. B. ist die Auflös. des NaCl nur mit einer geringen Wärmeabsorption verbunden, u. viele Elektrolyte, namentlich Säuren u. Basen, geben sogar bei ihrer Auflös. eine Wärmeentwickelung, so daß die Theorie des elektrol. Dissoz. über die Energiequelle, welche die freien, elekt. geladenen Ionen bilden u. diesen die zur Erhöhung des osmot. Drucks nötige kinetische Energie verleihen kann, keinen genügenden Aufschluß gibt; hingegen kann beim Schmelzen von festen Stoffen die zugeführte Wärme als die Quelle der Ionenenergie angenommen werden.

Die Ionen sind die kleinsten Massenteilchen, welche

Digitized by Google

(ebenso wie bei therm. Dissoz. die kleineren abgespaltenen Mol.) den vermehrten osmot. Druck hervorbringen, indem bei vollkommener elektrolyt. Dissoz. eine Verb., die in zwei Ionen zerfällt, den doppelten osmot. Druck hervorbringt usw.

Salzmol. zerfallen in Metallkationen und Säureanionen, z. B. KCl in $K+Cl$, $AgNO_3$ in $Ag+NO_3$; Säuren zerfallen in Wasserstoffkationen u. Säureanionen, z. B. HCl in $H+Cl$, H_2SO_4 in H_2+SO_4, Basen in Metallkationen u. Hydroxylanionen, z. B. NaOH in $Na+OH$, NH_4OH in NH_4+OH.

Einfache neg. elektr. Ionen oder Anionen sind die Hydroxylgruppe OH der Basen, die Elemente der Chlor- u. Schwefelgruppe, zusammengesetzte Anionen sind alle Säuren nach Abzug ihrer bei der Salzbildung durch Metalle ersetzbaren Wasserstoffatome (S. 144); je nach der Anzahl dieser abziehbaren H-Atome ergibt sich die Wertigkeit dieser Kationen.

Einfache pos. elektr. Ionen oder Kationen sind der Wasserstoff u. die Metalle, zusammengesetzte Kationen das Ammonium, NH_4 u. dessen org. Derivate, sowie die analogen Verb. des Phosphors, Arsens, Antimons; auch andere mehrwertige Elemente können mit Kohlenstoff zusammengesetzte Kationen bilden.

Man bezeichnet elektropos. Ionen je nach ihrer Wertigkeit mit Punkten, elektroneg. mit Strichen hinter ihren chem. Symbolen oder Formeln, z. B. $K^{\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $Br^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, Cl', SO_4'', PO_4''', P_2O_7''''.

Zusammengesetzte (d. h. aus mehreren versch. Atomen bestehende Ionen) Ionen sind häufig polymer mit freiexistierenden Verb., z. B. das Hydroxylion HO' u. das Mol. Wasserstoffsuperoxyd HO^-OH, das Cyanion CN' u. das Mol. Dicyan NC^-CN.

Kann bei einer Verb. eine verschiedenartige Dissoz. vorausgesetzt werden, so nimmt man die gleichzeitige Anwesenheit aller dieser möglichen Ionen an, z. B. in einer Lös. von H_2SO_4 die Ionen $H^{\cdot}$, HSO_4', SO_4'', in einer Lös. von H_3PO_4 die Ionen $H^{\cdot}$, H_2PO_4', HPO_4'', PO_4''', die eventuell erst nach genügender Verdünnung sich in die einfachsten Anionen und Kationen spalten.

Der Grad der elektrol. Dissoz. hängt nicht nur vom Grade der Verdünnung seiner Lös. ab, sondern auch von deren Temp. u. von der Natur des Elektrolyten. Salz u. Salpetersäure sind in Lös. die $^1/_{10}$ Grammol. im Liter enthalten fast völlig gespalten, Kiesel- u. Kohlensäure fast gar nicht; von den Basen sind die Hydroxyde der Alkali- u. Erdalkalimetalle fast ganz, Merkurichlorid u. -cyanid fast nicht gespalten.

Digitized by Google

Meist vollzieht sich die elektr. Dissoz. nicht quantitativ, sondern führt zu einem Gleichgewicht zwischen den ungespaltenen Mol. u. den Ionen, indem alle Erscheinungen der elektrol. Dissoz. in bester Übereinstimmung mit dem Massenwirkungsgesetz (s. dieses) u. der Theorie des osmot. Drucks sind; nach beiden muß die Dissoziation mit wachsender Konz. der Massenteilchen in der Volumeinheit zunehmen (OSTWALDS Verdünnungsgesetz).

Der Grad der elektrol. Dissoz. hängt aber auch wesentlich ab von der Natur des Lösungsmittels; z. B. dissoziiert dieselbe Verb. mit Ameisensäure nur $^6/_8$, mit Methylalkohol nur $^3/_8$, mit Aceton u. Alkohol nur $^2/_8$ so stark, wie mit Wasser u. Lös. von Elektrolyten in Flüss., welche keine Dissoz. hervorbringen, z. B. in Chloroform oder Benzol, leiten auch den elekt. Strom nicht u. zeigen einen dem normalen Mol.-Gew. des betr. Elektrolyten entspr. osmot. Druck usw., weshalb bei der Bestimmung des Mol.-Gew. der Elektrolyte mit Hülfe des osmot. Drucks usw. statt Wasser solche Lösungsmittel verwendet werden müssen.

Die Ursache, daß viele Stoffe, die als Atome bzw. Mol. sich mit Wasser chem. umsetzen, als Ionen aber in demselben existieren können, läßt sich durch die Annahme elekt. geladener Ionen erklären; z. B. setzen sich Kaliumatome mit Wasser folgendermaßen um: $K + HOH = KOH + H$; die elektropos. geladenen Kaliumionen verhalten sich hingegen gegen Wasser so lange indifferent, bis sie durch Abgabe ihrer pos. Elektr. in unelekt. Kaliumatome übergegangen sind; diese Annahme läßt sich z. B. auch dadurch beweisen, daß mit pos. Elekt. geladenes Zink sich in verd. Salzsäure nicht löst, während das gewöhnliche, also nicht elekt. Zink sich löst.

Das elektroneg. geladene Ion Chlor ist ganz verschieden von dem freien, unelekt., gasförmigen Chlormol. (Allotropie, S. 46); ersteres hat im Gegensatz zu letzterem weder Farbe, noch Geruch, noch bleichende Eigenschaft; es kann wie alle Ionen nicht als Gas, sondern nur in Lös. bestehen.

Der Übergang der Ionen in frei existierbare Mol. geschieht durch Entladung derselben bei der Elektrolyse an den Eintrittsstellen des elekt. Stroms in die Lös., indem die Kationen ihre pos. Elektr. an der neg. geladenen Kathode, die Anionen ihre neg. Elektr. an der pos. geladenen Anode abgeben; z. B. bildet das bei der Elektrolyse von KCl an einer Quecksilberkatode auftretende Kaliumion, indem es an dieselbe seine pos. Elekt. abgibt, sofort mit dem Quecksilber Kaliumamalgam; die Anionen aller Sauerstoffsäuren zerfallen

Digitized by Google

bei ihren Entladungen in freien Sauerstoff u. das Anhydrid der betr. Säure, welches mit dem Lösungswasser sofort wieder die Säure zurückbildet; z. B. $SO_4 + H_2O = H_2SO_4 + O$.

Ionen, welche auf Wasser nicht einwirken, können, da sie sich nach Abgabe der Elekt. nicht mehr abstoßen, an den Elektroden zu freien Mol. zusammentreten, bzw. können Metallionen (deren Mol. aus 1 Atom besteht) als unelekt., einatomige, freie Mol. auftreten; z. B. werden sich 2 neg. Ionen des Chlors zu 1 Mol. Chlor verbinden, 1 pos. Kupferion Cu in 1 Kupfermol. übergehen usw.

Die Ionentheorie bildet nicht nur die Grundlage der Elektrochemie, sondern gibt auch die Erklärung für viele andere früher unverständliche Vorgänge auf dem Gebiet der Chemie u. Physik u. mit ihrer Hülfe sind außerdem auf diesen Gebieten wichtige Entdeckungen ermöglicht worden.

Die hohe Reaktionsfähigkeit der Verb., welche Elektrolyte sind, u. die Geschwindigkeit, mit der bei denselben die chem. Wirkung eintritt, gegenüber der Langsamkeit, mit welcher Nichtelektrolyte, namentlich die Kohlenstoffverb., reagieren, wird erst durch die Ionentheorie verständlich; je vollkommener ein Elektrolyt dissoziiert ist, desto größer ist außer seiner Leitfähigkeit auch seine chem. Aktivität, denn nur die freien Ionen desselben reagieren; z. B. wirkt in Chloroform gelöster Chlorwasserstoff (HCl) auf kohlensaure Salze nicht ein, da hier keine Dissoz. des HCl möglich ist; durch Wasserzusatz tritt dieselbe sofort ein u. die kohlensauren Salze werden unter Entwicklung von Kohlensäure zersetzt.

Zerfallen bei der elektrol. Dissoz. die Mol. nur teilweise in ihre Ionen, so ist auch hier, wie bei der thermischen Dissoz. (s. diese), stets ein best. Gleichgewichtszustand (elektrol. Gleichgew.) zwischen den unzersetzten Mol. u. den entstandenen, freien Ionen vorhanden, der verschoben wird, wenn der Lös. eine größere Menge eines der bereits in ihr enthaltenen Ions zugeführt wird, infolgedessen die Dissoz. des betr. Elektrolyten abnimmt, bzw. eine Löslichkeitsverminderung des betr. Elektrolyten stattfindet.

Z. B. wird die Dissoz. von KCl vermindert durch alle Elektrolyte, welche Cl'-Ionen (HCl, NaCl, $CuCl_2$) oder welche K'-Ionen (KNO_3, KOH, K_2SO_4) abspalten, nicht aber durch andere Elektrolyte, z. B. durch HNO_3, $NaNO_3$, H_2SO_4, Na_2SO_4.

Durch Versetzen einer gesättigten Lös. von NaCl mit sehr konz. HCl wird die Anzahl der Cl'-Ionen vermehrt und es fällt daher so viel NaCl aus, bis wieder Gleichgewicht eintritt.

Digitized by Google

Die chem. Eigensch. der wäss. Lös. von Elektrol. sind durch die Eigensch. ihrer freien Ionen bedingt; z. B. läßt sich in allen Silbersalzlös. das Silberion $Ag^{\cdot}$ nachweisen durch ein u. dasselbe Reagens, nämlich durch Verb., welche das Chlorion Cl' enthalten, ebenso in allen gel. Verb. des Chlors mit Wasserstoff u. Metallen das Chlorion Cl' durch alle Verb., welche das Silberion $Ag^{\cdot}$ enthalten; alle gel. Verb., welche das Ion SO_4'' enthalten, lassen sich durch Verb. nachweisen, welche das Ion $Ba^{\cdot\cdot}$ enthalten u. umgekehrt.

Es ist z. B. gleichgültig, ob sich Zink in einer Lös. als Chlorid, Sulfat, Nitrat, Acetat usw. befindet, die Lös. gibt stets, unabhängig von dem vorhandenen Rest der salzbildenden Säure die Reaktionen des Zinks; ebenso ist es gleichgültig, ob man Salpetersäure mit Natrium-, Calcium-, Zinkhydroxyd usw. in die entspr. Nitrate überführt, denn die Lös. dieser Salze geben stets die Reaktion des Salpetersäureions NO_3'; kennt man demnach die chem. Reaktionen von 30 Metallkationen u. 30 Säureanionen, so kann man mit denselben die 900 möglichen Salze obiger 30 Metalle u. Säuren erkennen.

Hingegen fällt das Ion $Ag^{\cdot}$ nichts aus Lös. der Chlorsäure und deren Salzen, da diese keine Cl'-, sondern ClO_3'-Ionen enthalten, ebenso nichts aus Trichloressigsäurelösung, $C_2HCl_3O_2$, da diese das Ion $C_2Cl_3O_2'$ enthält; das Ion Cl' fällt nichts aus der wäss. Lös. der Silbersalze in Cyankalium, weil sich in dieser Lös. die Bestandteile des Salzes $KAg(CN)_2$ befinden u. zwar als die Ionen $K^{\cdot}$ u. $Ag(CN)_2'$, u. letzteres Ion andere Reaktionen zeigt wie das Ion $Ag^{\cdot}$ (s. kompl. Salze, S. 147).

Die versch. Färbung, welche Lös. von versch. Verb. zeigen, welche dasselbe Metall enthalten, beruht oft auf der Bild. von verschiedenartigen Ionen.

Z. B. zeigen die wäss. Lös. der Kupfersalze blaue Farbe, welche von den $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen herrührt, die Lös. des Salzes $K_2CuC_4N_4$ ist hingegen farblos, da sie das Ion CuC_4N_4' enthält; $CuCl_2$ ist in konz. wäss. oder alkoh. Lös. wenig dissoziiert, daher haben diese Lös. die grüngelbe Farbe des $CuCl_2$-Mol.; beim Verd. der Lös. tritt infolge der vergrößerten Dissoz. die blaue Farbe der $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen auf.

Anderseits zeigen Verb. mit dem gleichen Anion oder Kation gleiche Färbung u. auch ein gleiches Absorptionsspektrum, was ebenfalls auf der Unabhängigkeit der Eigensch. der betr. Ionen von den Eigensch. der anderen vorhandenen Ionen beruht; z. B. geben alle Salze der Übermangansäure violette Lös. u. diese das gleiche Absorptionsspektrum; Chromsäure und Bichromate geben gelbrote Lös. u. diese dasselbe Absorptionsspektrum, woraus man auch schließen muß, daß beide das Anion Cr_2O_7 enthalten.

Die Ionentheorie gibt eine einfache und klare Definition für Säuren, Basen und Salze.

Digitized by Google

Säuren sind Wasserstoffverb., welche bei der elektrolytischen Dissoz. teilweise oder ganz in Kationen des Wasserstoffes u. Anionen der Nichtmetalle oder aus Anionen bestehende Atomgruppen zerfallen; die H-Kationen verursachen ihren sauren Geschmack u. ihre saure Reaktion, d. h. ihre Eigensch. blauen Lackmusfarbstoff zu röten, gerötete Phenolphtaleinlös. zu entfärben u. gelbe Methylorangelös zu röten (s. Indikatoren S. 148).

Basen sind Hydroxylverb., welche bei der elektrol. Dissoz. teilweise oder ganz in Hydroxylanionen (OH') u. in Metallkationen zerfallen; die Hydroxylanionen verursachen ihren laugenhaften Geschmack u. ihre alkalische (basische) Reaktion, d. h. ihre Eigensch. roten Lackmusfarbstoff zu bläuen, gelben Kurkumafarbstoff zu bräunen, farblose Phenolphtaleinlösung zu röten und rote Methylorangelösung gelb zu färben (s. Indikatoren S. 148).

Die relative Stärke der Säuren (ihre Affinität, oft auch Avidität genannt) bzw. der Basen wird bedingt durch die Anzahl der in ihren Lös. vorhandenen H'- bzw. OH'-Ionen, also von dem Grade ihrer Dissoziationsfähigkeit; im vollkommen wasserfreien, also nicht dissoziierten Zustande zeigen z. B. Säuren weder saure Reaktion, noch können sie Salze (s. unten) bilden; die stärksten Säuren sind der Reihe nach Chlor-, Brom-, Jodwasserstoff, Salpeter-, Chlor-, Schwefelsäure, die stärksten Basen sind die Hydroxylverb. (Hydroxyde) der Alkali- und Erdalkalimetalle.

Salze sind Metallverb., welche bei der elektrolytischen Dissoz. teilweise oder ganz zerfallen in Metallkationen (die sauren Salze daneben noch in Wasserstoffkationen) und in Säureanionen; Salze dissoziieren leichter u. weitgehender wie Säuren u. Basen, am stärksten werden die Salze der einwert. Metallkationen dissoziiert; die Salzbildung erfolgt durch Substitution der Wasserstoffkationen der Säure durch Metallkationen, wobei das verdrängte Wasserstoffkation entweder unelektr. als Gas entweicht oder sich mit dem Hydroxylanion der Base zu nur minimal dissoziierendem Wasser verbindet.

Sind dabei alle Wasserstoffkationen der Säure durch Metallkationen ersetzt, so hat Neutralisation stattgefunden u. es entsteht ein neutrales Salz; ein solches schmeckt meistens weder sauer noch laugenhaft, sondern rein salzig, ferner zeigt es auch meistens neutrale Reaktion, d. h. es verändert weder Lackmus- noch Kurkumafarbstoff, noch Phenolphtaleinlös., noch Methylorangelösung (Über neutrale Salze, welche saure oder basische Reaktion zeigen, s. S. 145). Werden die Wasserstoffkationen einer mehr-

Digitized by Google

basischen (d. h. einer mehrere H-Kationen besitzenden) Säure nur teilweise durch Metallkationen ersetzt, so entsteht ein saures Salz, das bei der elektrol. Dissoz. noch H-Kationen abspaltet u. daher in wäßriger Lösung saure Reaktion, d. h. die Reaktion der $H^{\cdot}$-Ionen gegen Lackmus usw. zeigt (s. Indikatoren S. 148).

Bei der durch Einwirkung von Säuren auf Basen in wäss. Lös. erfolgenden Salzbild. findet nur eine Vereinigung der $H^{\cdot}$-Ionen der Säure mit den HO'-Ionen der Base zu Wasser statt, da dieses selbst kaum dissoziationsfähig ist (s. unten), während die Metallkationen u. die Säureanionen in mehr oder minder großer Anzahl unverbunden in der Lös. fortbestehen u. sich erst nach dem Verdampfen des die Dissoz. verursachenden Lösungsmittels zu einem Salze vereinigen können.

Daß dieser Vorgang der Salzbildung nur auf der Vereinigung der $H^{\cdot}$-Ionen mit den HO'-Ionen beruht, wird dadurch bewiesen, daß die in sehr verd. Lös. (also bei vollständiger Dissoz. der betr. Stoffe) bei der Neutralisation äquimolekularer Mengen von Säuren (d. h. von solchen Säuremengen, die durch ein u. dieselbe Menge einer best. Base neutralisiert werden, also von $HCl/_1$, $H_2SO_4/_2$, $H_3PO_4/_3$ usw.) mit Basen auftretende Neutralisationswärme für die verschiedensten Säuren gleich groß ist, während, wenn in der Lös. ein Salz gebildet würde, die Neutralisationswärme der Bildungswärme der betr. Salze (welche für die versch. Salze ganz versch. groß ist) entsprechen müßte.

Ferner tritt beim Mischen der verd. Lös. versch. neutraler Salze (wenn sie sich gegenseitig nicht fällen) keine Wärmeerscheinung auf (Gesetz der Thermoneutralität), was beweist, daß die Ionen der versch. Salze unverbunden nebeneinander in der Lös. sind, also beim Mischen keine Zustandsveränderung auftritt; eine verd. Lös. von $NaCl + KNO_3$ oder von $NaNO_3 + KCl$ sind demnach identisch u. enthalten beide die Ionen $Na^{\cdot} + NO_3' + K^{\cdot} + Cl'$.

Die Erscheinung, daß neutrale Salze schwacher Säuren in wäss. Lös. alkalische Reaktion, solche schwacher Basen saure Reaktion zeigen können, wird erst durch die Ionentheorie verständlich gemacht; dieselbe ist eine Folge der hydrolytischen Dissoz., d. h. der Dissoz. unter Mitwirkung der Ionen des Wassers, wobei einerseits die Salze schwacher Säuren in nichtdissoziierte (also nicht sauer reagierende) Säuren u. in dissoziierte Basen zerfallen, anderseits die Salze schwacher Basen in nicht dissoziierte (also nicht alkalisch reagierende) Basen und in dissoziierte (also sauer reagierende) Säuren.

Die zwar äußerst geringe, aber dennoch meßbare Leitfähigkeit vollkommen reinen Wassers für den elekt. Strom zeigt, daß auch das Wasser spurenweise in seine Ionen $H^{\cdot}$ u. HO' dissoziiert ist

Digitized by Google

(S. 145); diese Ionen werden sich nun mit den infolge der Auflös. der betr. Salze in Wasser entstandenen Kationen u. Anionen zu nichtdissoziierten Säuren oder Basen verbinden, denn die schwachen, also wenig dissoziierten Säuren oder Basen, bedürfen zur Aufhebung ihrer Dissoz. nur so wenige H'- oder HO'-Ionen, daß die im Wasser vorhandene, geringe Menge dieser Ionen genügt, um eine Rückbildung der schwachen Säure oder Base herbeizuführen, während anderseits die starken Säuren oder Basen dissoziiert bleiben u. dementsprechend saure oder basische Reaktion eintreten muß.

Z. B. zeigt Cyankalium KCN, das Salz der schwachen Blausäure HCN u. der starken Base KOH, beim Lösen im Wasser die alkal. Reaktion der OH'-Ionen u. den charakt. Geruch undissoziierter Blausäure, während das durch elektrolytische Dissoz. entstandene K'-Ion nicht alkalisch reagiert u. das CN'-Ion, da Ionen nicht flüchtig sind (S. 138) nicht riechen kann; die alkal. Reaktion der Lös. erklärt sich dadurch, daß neben den K'-Ionen alkal. Reaktion bedingende OH'-Ionen des Wassers vorhanden sind, die sich nicht mit den K'-Ionen verbinden können, da KOH als starker Elektrolyt stark dissoziiert ist, während die H'-Ionen des Wassers verbraucht wurden, um mit den CN'-Ionen die schwache u. daher kaum dissoziierende Blausäure zu bilden.

Ferrichlorid $FeCl_3$, das gelbe Salz der schwachen Base $Fe(OH)_3$ u. der starken Chlorwasserstoffsäure HCl, zeigt beim Lösen in Wasser stark saure Reaktion u. die Lös. wird rotbraun, während durch elektrolytische Dissoz. entstandenes Fe'''-Ion gelb ist u. entstandene Cl'-Ionen nicht sauer reagieren; die saure Reaktion der Lös. erklärt sich dadurch, daß neben den Cl'-Ionen saure Reaktion bedingende H'-Ionen des Wassers vorhanden sind, die sich nicht mit den Cl'-Ionen verbinden können, da HCl ein starker Elektrolyt ist, während die OH'-Ionen des Wassers verbraucht wurden, um mit dem Fe'''-Ion die schwache u. daher kaum dissoziierende, braune Base $Fe(OH)_3$ zu bilden.

Da die Dissoz. des Wassers mit der Temp. steigt, steigt beim Erwärmen auch die hydrolytische Dissoziation.

Die hydrolytische Dissoz. wird auch Hydrolyse genannt, ist aber nicht zu verwechseln mit der unter Aufnahme der Elemente des Wassers erfolgenden Spaltung der Mol. komplizierter, nichtelektrol., org. Verb. in einfachere Mol., welche ebenfalls Hydrolyse oder hydrolytische Dissoz. heißt.

Doppelsalze nennt man solche Salze, die entweder entstehen, wenn der vertretbare Wasserstoff der Säure durch versch. Metallatome ersetzt wird, z. B. $(NaMg)PO_4$, $KAl(SO_4)_2$, oder die durch Zusammentreten der Mol. mehrerer einfacher Salze entstehen, ohne daß bestimmte Atome die gegenseitige Bindung der Mol. vermitteln, z. B. $KCl + MgSO_4 + 3H_2O$, $MgSO_4 + K_2SO_4 + 6H_2O$.

Digitized by Google

Dieselben zerfallen in verd. wäss. Lös. in dieselben Ionen, wie ihre Bestandteile; sie geben daher auch alle chem. Reaktionen, welche die Ionen der sie bildenden Salze besitzen u. zeigen einen osmot. Druck usw., sowie eine molek. elekt. Leitfähigkeit, welche gleich ist der Summe der betr. Größen, welche den Einzelsalzen unter gleichen Umständen zukommen.

Mit den Doppelsalzen sind nicht zu verwechseln die isomorphen Gemenge (S. 89), die beim gemeinsamen Kristallisieren isomorpher Salze entstehen und deren Zusammensetzung sich mit derjenigen der Lösung ändert, aus der sie sich abscheiden.

Komplexe Salze nennt man solche durch Zusammentreten einfacher Salze entstandene Verb., welche im Gegensatz zu den Doppelsalzen nicht mehr die chem. Reaktionen aller Ionen der sie bildenden einfacheren Salze zeigen, sondern in denen ein Ionenkomplex vorhanden ist, welcher in den sie bildenden Salzen nicht vorhanden war u. der komplexes Ion heißt; dementspr. haben komplexe Salze auch nicht den osmot. Druck usw., sowie die molek. elekt. Leitfähigkeit, welche ihnen nach der Anzahl der im Mol. anzunehmenden, einfacheren Ionen zukäme.

Z. B. entsteht durch Zusammentreten von $2KCl + PtCl_4$ nicht ein Doppelsalz, sondern das Kaliumsalz der Platinchlorwasserstoffsäure H_2PtCl_6 durch Zusammentreten von $4KCN + Fe(CN)_2$ das Kaliumsalz der Ferrocyanwasserstoffsäure $H_4FeC_6N_6$, durch Zusammentreten von $3KCN + Fe(CN)_3$ das Kaliumsalz der Ferricyanwasserstoffsäure $H_3FeC_6N_6$; diese Verb. geben nicht mehr die chem. Reaktionen des Platins u. Chlors, bzw. des Eisens u. Cyans; der osmot. Druck u. die mol. elekt. Leitfähigkeit ist für K_2PtCl_6 nicht neunmal so groß, wie die für ein nicht dissoz. Mol., sondern nur dreimal so groß, weil diese Verb. in die Ionen $K^{\cdot} + K^{\cdot} + PtCl_6''$ zerfällt, für $K_4FeC_6N_6$ nicht elfmal so groß, wie bei einem nicht dissoz. Mol., sondern nur fünfmal so groß, weil diese Verb. in die Ionen $K^{\cdot} + K^{\cdot} + K^{\cdot} + K^{\cdot} + FeC_6N_6''''$ zerfällt usw.

Außer den komplexen Salzen gibt es auch viele andere komplexe Verb., z. B. die Sauerstoffsäuren der Halogene (S. 143), die sauren Ester zweibas. Säuren, die Halogenderivate gewisser org. Verb., welche ebenfalls in ihren Eigensch. die vorerwähnten Abweichungen zeigen, die aber wegen des relativ häufigeren Vorkommens dieser Verb. nicht so auffallen, wie bei den komplexen Metallverbindungen.

Zahlreiche Verb., welche man früher für Doppelsalze hielt, haben sich durch das abweichende Verhalten ihrer verd. Lös. als komplexe Verb. erwiesen.

Digitized by Google

Die wichtigsten Komplexanionen sind folgende: AgC_2N_2'', CuC_4N_4'', CdC_4N_4'', HgC_4N_4'', NiC_4N_4'', FeC_6N_6''', FeC_6N_6'''', CdC_6N_6''', CoC_6N_6'''', $PtCl_6''$, SiF_6'', AgJ_2', CdJ_4'', $HgCl_4''$, HgJ_4'', AgS_2O_3'.

Auch Komplexkationen sind bekannt, von denen namentlich die von Bedeutung für die Analyse sind, welche durch Einwirkung von überschüssigem Ammoniak aus den betreffenden einfachen Salzen entstehen, nämlich $Co(NH_3)_6'''$, $Co(NH_3)_6''$, $Ni(NH_3)_6''$, $Cd(NH_3)_4''$, $Zn(NH_3)_4''$, $Cu(NH_3)_4''$, $Ag(NH_3)_2'$; z. B. entsteht durch Einwirkung von überschüssigem Ammoniak (bzw. dem OH'-Ion von NH_4^+OH) auf Zinksulfat $Zn(NH_3)_4'' + SO_4''$, welche sich beim Abdampfen zu dem komplexen Salz $Zn(NH_3)_4SO_4$ vereinigen.

Die Beständigkeit der Komplexionen ist sehr verschieden und geben manche derselben auch einzelne Reaktionen der in ihnen enthaltenen einfachen Ionen; z. B. wird aus dem komplexen Salz $K(AgC_2N_2)$ das Silber durch Halogenionen nicht gefällt, wohl aber durch S-Ionen als Ag_2S.

Die Bildung komplexer Ionen ist meistens nur eine teilweise, indem ein Gleichgew. (S. 158) eintritt zwischen den komplexen Ionen u. den aus ihnen abspaltbaren einfachen Ionen.

Die Komplexionen sind stärker als ihre einzelnen Ionenbestandteile u. bilden meistens sehr leicht lösliche Salze; sie haben häufig ganz andere Farbe, und ihre Entstehung gibt sich durch solche Farbenänderung zu erkennen (z. B. bei Kupfer-, Kobalt-, Nickelverb.).

Die Ionentheorie erklärt auch die Ursache der bei vielen Farbstoffen je nach der Einwirkung von Säuren oder Basen entstehenden, verschiedenartigen Färbungen; viele künstliche oder natürliche org. Farbstoffe dienen wegen der erwähnten Farbenänderung zum Nachweis gelöster freier Säuren oder Basen, sowie zum Nachweis der Neutralisation derselben u. heißen dann Indikatoren.

Dieselben sind schwache Säuren oder Basen, welche im nichtdissoziierten Zustande eine andere Farbe haben als im Ionenzustande; da nur schwache Säuren oder Basen beim Lösen nicht in ihre Ionen zerfallen, hingegen ihre Neutralsalze sehr vollständig, so erfolgt auf Zusatz der geringsten Menge einer Säure, bzw. Base, Bildung eines sofort dissoziierenden Salzes, worauf die Farbenänderung des Indikators beruht. Nichtdissoziierter Lackmusfarbstoff ist eine schwache, rote Säure, die durch Spuren von Basen blau wird, indem das entstehende Salz sofort in Metallkationen der Base und blaue Anionen der Lackmussäure dissoziiert; setzt man eine Säure zu, die leichter als Lackmusfarbstoff dissoziiert, so führen deren H'-Ionen das blaue Lackmusanion in undissoziierten, roten Lackmusfarbstoff zurück. Nichtdissoziiertes Phenolphtalein ist eine schwache, farbl. Säure, die durch Spuren von Basen rot wird, indem das entstehende Salz sofort in Metallkationen der Base u. rote Anionen des Phenolphtaleins dissoziiert, welche letztere durch die H'-Ionen einer

Digitized by Google

leichter dissoziierenden Säure wieder in undissoziiertes, farbloses Phenolphtalein übergeführt werden.

Nichtdissoziiertes Methylorange (Dimethylaminoazobenzolsulfonsäure) ist eine schwache, rotgefärbte Säure, die durch Spuren von Basen gelb wird, indem das entstehende Salz sofort in Metallkationen der Base und in gelbe Anionen des Methylorange dissoziiert, welche letztere wieder durch die $H^{\cdot}$-Ionen einer leichter dissoziierenden Säure in undissoziiertes Methylorange übergehen. Ist hiergegen die Säure schwach, also wenig dissoziiert, so genügen geringe Mengen der betreffenden Säure nicht, um Rötung zu erzeugen, da die vorhandenen $H^{\cdot}$-Ionen nicht genügen, um eine sichtbare Menge von undissoziiertem Methylorange zu bilden (S. 145).

Auch für die physiologische Chemie bringt die Ionentheorie manche Aufklärung; z. B. ist die Giftigkeit gewisser Metallsalze ihrem Dissoziationsgrad parallel, daher wirken alkoh., also wenig dissoziierte Lös. von Merkurichlorid oder Silbernitrat im Gegensatz zu ihren wäss. Lös. nicht tötend auf Milzbrandbazillen; viele Metallsalze, deren Kationen giftig sind, z. B. $Cu^{\cdot\cdot}$, $Ag^{\cdot}$, $Hg^{\cdot\cdot}$, verlieren ebenfalls ihre Giftigkeit, wenn sie komplexe Anionen (selbst mit dem giftigen Cyan CN') bilden; das Silberion $Ag^{\cdot}$ der Silbersalze, z. B. von $AgNO_3$, besitzt eine stärkere desinfizierende Kraft als das komplexe Ion $Ag(CN)_2'$ des Kaliumsilbercyanids $KAg(CN)_2$, das Anion Cyan CN' ist ein furchtbares Gift, das Anion FeC_6N_6' des Ferrocyankaliums $K_4FeC_6N_6$ ist ungiftig.

II. Verwandtschaftslehre.

Die Verwandtschaftslehre beschäftigt sich mit den Stoffen im Zustande des Werdens, d. h. sie betrachtet die Veränderungen, welche die Stoffe durch die Wirkung der chem. Kräfte „der chem. Affinität oder chem. Verwandtschaft" erfahren; diese Veränderungen sind einerseits solche des Stoffes (Umwandlungen der Materie), anderseits solche der Zustände (Umwandlungen der Energie).

Die chem. Dynamik oder Kinetik betrachtet die Umwandlungen der Materie, also die Arten, Ursachen u. den Verlauf chem. Vorgänge, letzteren namentlich in bezug auf seine Geschwindigkeit u. auf die nach dem Verlauf eintretenden Gleichgewichtsverhältnisse.

Die chem. Energetik betrachtet die Umwandlungen

Digitized by Google

der Energie (S. 154), bei chem. Vorgängen, also die Beziehungen der chem. Energie zu den anderen Energiearten.

Das Ziel der Verwandtschaftslehre ist die bei chem. Vorgängen durch die Affinitätskräfte geleistete Arbeit (das Produkt aus chem. Affinität mit bestimmten Stoffmengen, entsprechend der chem. Energie S. 157) zu erforschen, um so zur Kenntnis der Arbeit (Energie) zu gelangen, welche für den Verlauf eines chem. Vorgangs aufgewendet werden muß; denn chem. Vorgänge dienen einerseits dazu, aus ihnen Arbeit zu gewinnen, z. B. durch Verbrennen von Kohle, anderseits muß zur Durchführung vieler chem. Vorgänge Arbeit aufgewendet werden, z. B. zur Darstellung von Aluminium aus Aluminiumoxyd, von Chlor u. Natrium aus Kochsalz.

Da das Wesen der Affinität, wie das der Schwerkraft, unbekannt ist, man also nur ihre Wirkung u. ihre Abhängigkeit von anderen Größen kennt, so sucht man die Arbeit der chem. Affinität durch die physik. leicht meßbare Arbeit anderer Kräfte festzustellen, d. h. es lassen sich die in der Chemie u. Physik bekannten Gesetze alle auf eine Form bringen, welche die durch diese Gesetze geregelten Vorgänge als Umwandlungen der vorhandenen Energiearten erscheinen lassen.

Arten chemischer Vorgänge.

Jeder chem. Vorgang, d. h. die Bildung oder Zerlegung einer Verb., ist eine Umsetzung zwischen verschiedenartigen Mol., zuweilen aber auch zwischen gleichartigen Mol. oder innerhalb ungleichartiger Mol., wobei deren Atome sich in einer anderen Weise zu neuen Mol. mit anderer Zusammensetzung u. anderen Eigensch. umlagern, während bei physik. Vorgängen die Zusammensetzung der Mol. unverändert bleibt.

Während man im allgemeinen chem. Vorgänge als synthetische u. analytische unterscheidet (S. 6), kann man im speziellen, je nach den Veränderungen, welche die an den Vorgängen beteiligten Mol. erleiden, nachfolgend erwähnte Arten chem. Vorgänge unterscheiden.

Jedoch können die chem. Vorgänge öfters zu mehreren Arten gehörend betrachtet werden u. auch oft mehrere Vorgänge gleichzeitig nebeneinander verlaufen, wodurch der Gesamtvorgang sehr verwickelt wird; ferner ist eine chem. Vereinigung stets mit einer vorhergehenden Zerlegung der aufeinander wirkenden Mol. u. eine Zerlegung mit einer nachfolgenden Vereinigung etwa abgespaltener gleichartiger Atome zu Mol. verknüpft.

Treten mehrere ungleichartige Mol. zu einem einzigen, neuen Mol. zusammen, so heißt dies Vereinigung oder Verbindung; z. B. $Hg + Cl_2 = HgCl_2$; $BaO_2 + SO_2 =$

Digitized by Google

$BaSO_4$; tritt dabei ein Mol. oder Atom eines Elements zu einem Mol. einer Verb. hinzu, so heißt dies auch Addition, z. B. $Ag_2S + 2O_2 = Ag_2SO_4$; $2NO_2 + Cl_2 = 2NO_2Cl$.

Treten mehrere gleichartige Mol. zu einem einzigen neuen Mol. zusammen, so heißt dies Polymerisation; z. B. $6CH_2O = C_6H_{12}O_6$; $2NO_2 = N_2O_4$; über die der Polymerisation nahestehende Kondensation s. S. 75.

Tauschen versch. Mol. einige ihrer Atome gegenseitig aus, so heißt dies Umsatz und je nach der Anzahl der in die Reaktion eintretenden versch. Mol. zweifacher, bzw. mehrfacher Umsatz; z. B. $CH_3{}^-OH + HNO_3 = CH_3{}^-NO_3 + HOH$; $2NaCl + MnO_2 + 2H_2SO_4 = Na_2SO_4 + MnSO_4 + 2H_2O + Cl_2$.

Tritt ein Atom oder eine Atomgruppe an Stelle eines anderen Atoms oder einer Atomgruppe in ein Mol. ein, so heißt dies Substitution; z. B. $HgBr_2 + Cl_2 = HgCl_2 + Br_2$; $HgCl_2 + Cu = CuCl_2 + Hg$.

Man bezeichnet aber auch den Umsatz, wenn dabei im Mol. einer org. Verb. Atome oder Atomgruppen durch andere ersetzt werden, als Substitution (S. 73).

Findet innerhalb des Mol. einer Verb. eine Änderung der Verkettung der Atome u. dementspr. die Bildung einer neuen Verb. statt, so heißt dies isomere Umlagerung; z. B. $N{\equiv}C{-}S{-}C_3H_5$ (Sulfocyanallyl) $= S{=}C{-}N{-}C_3H_5$.

Wird ein Mol. in einfacher aufgebaute Mol. oder in die Mol. bzw. Atome seiner Elemente gespalten, so heißt dies Zerlegung oder Zersetzung; z. B. $2O_3$ (Ozon) $= 3O_2$ (Sauerstoff); $2HgO = 2Hg + O_2$; $NH_4(NO_3) = N_2O + 2H_2O$; findet dabei eine Vereinigung der Spaltprodukte zum ursprünglichen Mol. wieder statt, sobald die spaltende Ursache aufhört, so heißt die Zerlegung Dissoziation.

Findet innerhalb des Mol. eines Elements eine Änderung der Verkettung der Atome statt, so heißt dies allotrope Umlagerung; z. B. $3O{=}O = 2O{-}O$.

$\diagdown O \diagup$

Verlauf chemischer Vorgänge.

Chem. Vorgänge sind nicht nur abhängig von der Natur der dabei beteiligten Stoffe u. von den sie begleitenden Energieänderungen, sondern auch von der Konz. der beteiligten Stoffe (S. 8), welche verursacht, daß der Vorgang

Digitized by Google

mit einer bestimmten Geschwindigkeit u. meistens nur bis zu einem bestimmten Gleichgewichtszustand verläuft.

Die Kenntnis der Gesetze, welche das chem. Gleichgewicht u. die Geschwindigkeit chem. Vorgänge (die Reaktionsgeschwindigkeit) beherrschen, ist von großer Bedeutung, da sie es ermöglicht, den Verlauf eines chem. Vorgangs vorauszusagen.

Die Gleichgewichtszustände bei chem. Vorgängen sind nicht, wie bei mech. Vorgängen als solche aufzufassen, bei denen sich die beteiligten Massen im Ruhezustande befinden; jeder chem. Gleichgewichtszustand ist daher nicht als statischer, sondern als dynamischer zu betrachten, indem im Gleichgewichtszustande die stoffliche Umwandlung nicht aufhört, sondern sich in der einen Richtung mit derselben Geschwindigkeit vollzieht, wie in der anderen, so daß nur infolge dessen keine Änderung mehr in dem betr. chem. wahrnehmbar ist (S. 159); die chem. Gleichgewichtszustände gehören daher zur chem. Dynamik, während die chem. Statik die Stoffe im Zustande des Seins, also im fertigen Zustande betrachtet.

Da der Gleichgewichtszustand und auch die Reaktionsgeschwindigkeit namentlich abhängig sind von der Konz. der bei einem chem. Vorgang in der Raumeinheit vorhandenen, aufeinander wirkenden Massen u. eine Änderung der Konz. durch Änderung des Volums erfolgen kann, so ist die Energieart, welche diese Änderungen bewirkt, eine mech. Energieform, die Volumenergie, weshalb die Lehre vom Gleichgew. u. der Reaktionsgeschwindigkeit in der Mechanochemie betrachtet wird.

Ursachen chemischer Vorgänge.

Die Hauptursache chem. Vorgänge sucht man in einer den Atomen zukommenden Anziehungskraft, welche chem. Verwandtschaft oder chem. Affinität genannt wird (s. S. 8); diese Kraft ist die Ursache, daß sich die gleichen oder versch. Atome zu einem Mol. verbinden u. daß die Eigensch. gleichartiger Atome in deren versch. Verb., je nach ihrer Bindung in den betr. Mol., stark variieren, sowie daß die Eigensch. der Verb. häufig sehr versch. sind von den Eigensch. der ihre Mol. bildenden freien Elemente.

Zur Erklärung der versch. Reaktionsfähigkeit der Elemente u. der versch. Festigkeit, mit der die Atome in den einzelnen Verb. aneinander gekettet sind, muß man annehmen,

Digitized by Google

daß die gegenseitige Affinität der Atome mit deren Natur sich bedeutend ändert, u. zur Erklärung, daß sich auch gleichartige Atome zu einem Mol. vereinigen können, muß man annehmen, daß auch zwischen gleichartigen Atomen eine Affinität vorhanden ist, welche sich ebenfalls mit der Natur der Atome bedeutend ändert.

Die Feststellung der Größe, mit welcher die Affinität sich je nach der Natur der aufeinander wirkenden Atome ändert, wird dadurch erschwert, daß bei den meisten chem. Vorgängen nicht eine einzige Affinitätswirkung, sondern der Unterschied mehrerer Affinitätswirkungen in Betracht kommt; z. B. ist bei der Reaktion $H_2 + J_2 = 2HJ$ nicht nur die Affinität zwischen Wasserstoff u. Jod maßgebend, da, bevor je ein Atom dieser Elemente seine Affinität äußern kann, das Band gelockert werden muß, welches je zwei Atome der Elemente im Mol. zu H_2 u. J_2 zusammenhält, so daß aus dem Verlauf eines chem. Vorganges in komplizierteren Fällen kein Schluß auf die Größe der Affinität möglich ist (s. S. 157).

Der Verlauf eines chem. Vorgangs ist aber nicht nur von der Größe der Affinität der reagierenden Stoffe, sondern auch von den vorhandenen Massen dieser Stoffe, sowie den am Vorgange sich beteiligenden anderen Kräften abhängig.

Die Affinität muß meistens durch Wärme oder Elektrizität oder Licht oder mech. Erschütterung angeregt, öfters aber auch dauernd unterstützt werden.

Häufig wirken einige dieser Kräfte zugleich, namentlich Wärme ist fast stets beteiligt; die Wirkung dieser Kräfte, welche ja nur versch. Bewegungsformen darstellen, besteht in Mitteilung von Bewegung auf die Atome (S. 16), welche diese nicht nur zur Vereinigung anregt, sondern unter Umständen so heftig werden kann, daß durch die verstärkte Bewegung wieder eine Zerlegung der zuerst entstandenen Mol. erfolgt (s. unten).

Die Affinität kann ferner durch andere Umstände unterstützt oder verändert werden, nämlich in Lösungen durch die Größe der elektrol. Dissoz. (S. 142), durch den Grad der Löslichkeit oder Flüchtigkeit der entstehenden Stoffe (S. 161), sowie durch die Gegenwart von Katalysatoren (S 173), ferner durch den Umstand ob Stoffe schon fertig gebildet oder erst im Augenblicke ihres Entstehens aufeinander einwirken (S. 16).

Die Hauptursachen, welche die chem. Zerlegung zusammenges. Stoffe in einfachere bewirken, also zu der hierbei stattfindenden Verminderung oder Aufhebung der Affinität beitragen, sind ebenfalls Wärme, Elektrizität, Licht, mech. Er-

Digitized by Google

schütterung, da diese Kräfte die Bewegung der Atome im Mol. derartig steigern können, daß letztere zerfallen.

Die Beziehung der Affinität zur chem. Energie, sowie die Möglichkeit der Messung der Affinität auf indirektem Wege, welche bereits zu befriedigenden u. wichtigen Resultaten führte, wird bei der chem. Energie (S. 157) besprochen.

Umwandlung der Energiearten.

Die Fähigkeit eines physik. oder chem. Vorgangs Arbeit zu leisten, heißt Energie (S. 9); Energie ist Arbeit u. alles andere, was aus Arbeit entstehen u. sich wieder in Arbeit zurückverwandeln lassen kann; die Erforschung der Arbeitsleistung eines chem. Vorgangs ist ebenso wichtig, wie die Erforschung der dabei stattfindenden stofflichen Veränderungen; denn kennt man von einem chem. Vorgang die Arbeitsleistung u. den Temperaturkoeffizienten dieser Arbeit (d. h. den Betrag, um den sich der Vorgang mit der Änderung der Temp. um 1^0 ändert), so weiß man, unter welchen Bedingungen der betr. chem. Vorgang stattfinden kann. Die Arbeitsleistung oder Energie kann auftreten als mechanische, thermische, elekt. (magnetische), strahlende u. chem. Energie.

Bei allen chem. Vorgängen finden Änderungen der vorhandenen Gesamtenergie statt, welche einem veränderten Gehalt des chem. Systems (S. 159) an chem. Energie zuzuschreiben sind, soweit nicht andere Energiearten bei dem Vorgange in Betracht kommen. Es findet eine Abgabe oder Aufnahme von mech. Energie, Wärme, Elekt. oder Licht statt, wobei sich diese Energiearten aus der chem. Energie oder einem Teil derselben bilden, bzw. in diese übergehen.

Während die Thermodynamik oder mech. Wärmetheorie ursprünglich nur für die Beziehungen zwischen Wärmeenergie u. mech. Energie aufgestellt wurde u. daher ihren Namen erhielt, finden ihre Gesetze jetzt auf die gegenseitigen Beziehungen aller Energiearten Anwendung.

Die Beziehungen zwischen der chem. Energie u. den anderen Energiearten betrachtet die chem. Energetik, welche je nach der Energie, welche mit chem. Energie in Beziehung tritt, als Mechanochemie, Thermochemie, Elektrochemie u. Photochemie unterschieden wird, wozu noch

Digitized by Google

die Radiochemie kommt, welche die Beziehungen der chem. Energie zu den Energieformen betrachtet, welche vom Radium u. ähnlichen Elementen ausgestrahlt werden.

Die versch. Energiearten lassen sich quantitativ ineinander umwandeln, nur bildet die Wärmeenergie insofern eine Ausnahme, als dieselbe nicht quantitativ in eine oder mehrere andere Energiearten übergeführt werden kann, obwohl alle anderen Energiearten sich quantitativ in Wärmeenergie überführen lassen (Zweiter Hauptsatz der mech. Wärmetheorie, auch CARNOT-CLAUSIUSscher Satz oder Prinzip der Vermehrung der Entropie genannt).

Der Teil der Energie, der nicht mehr in andere Energie umgewandelt werden kann, heißt Entropie (τροπή, Verwandlung); die Entropie des Weltalls strebt einem Maximum zu, d. h. es bereitet sich ein Zustand vor, in dem alle ursprünglich vorhandene Energie in Form von nicht mehr umwandelbarer Wärme vorhanden ist, womit also das Aufhören aller anderen Energien u. somit auch aller Vorgänge im Weltall eintritt.

Außerdem sind aber auch sämtliche Energiearten unfähig ineinander überzugehen, also Arbeit in irgend einer Form zu leisten, wenn sie nicht freiwillig verlaufen können u. kein freiwillig verlaufender Vorgang kann unter den gleichen Umständen in umgekehrter Richtung verlaufen; z. B. fließt Wasser freiwillig abwärts u. kann dabei Arbeit leisten, um es aber aufwärts zu bringen, muß man es hinauf tragen oder pumpen, wozu immer Arbeit nötig ist; ebenso wie Wasser nur Arbeit leistet, wenn es vom höheren auf ein niederes Niveau sinkt, so kann Elekt. nur arbeiten, wenn sie von höherer auf niederere Spannung sinkt, Wärme nur, wenn sie von höherer auf niederigere Temp. sinkt usw.

Die nicht in andere Energie verwandelbare, also keine Arbeit leistende Energie, heißt gebundene, während die umwandlungsfähige als freie Energie bezeichnet wird; die freie Energie entspricht, da sie frei u. unbeschränkt in äußere Arbeit (lebendige Kraft, Wärmeenergie usw.) überführbar ist, dem Maximum äußerer Arbeit (der maximalen Arbeit), welche irgend ein Vorgang ohne Zufuhr äußerer Energie leisten kann.

Während der erste Hauptsatz der mech. Wärmetheorie (S. 9) die qualitativen Beziehungen der versch. Energiearten kennen lernt, ermöglicht der zweite Satz der mech. Wärmetheorie die Umwandlungsfähigkeit der versch. Energien quantitativ zu bestimmen.

Erst durch die Anwendung des zweiten Hauptsatzes auf chem. Vorgänge wurde es der Chemie ermöglicht, ihre Aufgaben mathematisch durchzuführen, denn bei jedem chem. Vorgang wird in irgend einer Weise Arbeit geleistet u. Wärme entwickelt oder ge-

Digitized by Google

bunden u. die zahlenmäßige Verbindung dieser Energieänderungen die Berechnung der maximalen Arbeit, welche ein bestimmter chem. Vorgang leisten kann, erfolgt stets auf Grund des zweiten Hauptsatzes.

Alle Energiearten lassen sich in zwei Faktoren zerlegen, deren Produkt der Zahlenwert der betr. Energie ist, wie sich aus der Betrachtung der Volumenergie ergibt.

Das in der Gasgleichung $pv = RT$ auftretende Produkt von Druck u. Volum hat den Charakter einer Energie, denn um z. B. unter dem Druck der Atm. eine bestimmte Gasmasse herzustellen, muß der Druck p über dem Volum v zurückgeschoben, also überwunden werden; diese Arbeit ist pv, also einerseits proportional dem Druck p u. anderseits dem vom Gase eingenommenen Volum v u. heißt Volumenergie; der eine Faktor der Volumenergie heißt Kapazitätsfaktor (K) u. ist das Volum, der andere Faktor heißt Intensitätsfaktor (I) oder Potential u. ist der Druck.

Analog kann man alle Energiearten in zwei solche Faktoren zerlegen; die Faktoren der thermischen Energie sind die Wärmekapazität (K) u. die Temp. (I), der elekt. Energie die Elektrizitätsmenge (K) u. die elektromotorische Kraft (I), der strahlenden Energie wahrscheinlich die Absorptions- oder Emmissionsgröße (K) u. die Intensität der Strahlung (I), bei der chem. Energie das Äquivalentgew. (K) u. die chem. Affinität (I). Die Änderung des Kapazitätsfaktors ist ohne Einfluß auf ein etwa vorhandenes Gleichgew., hingegen hängt dasselbe, bzw. dessen Bestand oder Unbestand, von der Gleichheit oder Verschiedenheit des Intensitätsfaktors ab; z. B. wird die Größe zweier benachbarter Volume nicht geändert, sofern der Druck, der auf beiden lastet, gleich groß ist u. ebenso wird der Wärmeinhalt sich berührender Stoffe nicht geändert, wenn dieselbe gleiche Temp. haben, gleichviel wie groß die Wärmekapazität der Stoffe ist (S. 93).

Während die Gesamtbeträge der versch. Stoffmengen, ohne Rücksicht auf die Form der Stoffe, immer in Gewichtseinheiten ausgedrückt werden können, hat jede Energieform ihre besondere Einheit, welche sich aus den ihren beiden Faktoren zukommenden Einheiten zusammensetzt; z. B. ist die Einheit der Volumenergie (Ausdehnungsarbeit) die aus Volum u. Druck abgeleitete Literatmosphäre, der thermischen Energie die aus Wärmekapazität u. Temp. abgeleitete Kalorie, der elekt. Energie das aus Elektrizitätsmenge u. elektromot. Kraft (Spannung) abgeleitete Voltcoulomb; die strahlende Energie ist noch ohne Einheit, die chem. Energie mißt man in Voltcoulomb (s. S. 157).

Digitized by Google

Um die Mengen der versch. Energieformen vergleichen, bzw. ineinander umrechnen zu können, muß man eine Einheit haben, durch welche alle Energieformen ausgedrückt werden können u. diese Einheit ist das Erg.

Erg heißt die Arbeit, welche geleistet wird, wenn man gegen die Kraft 1 Dyne den Weg von 1 cm zurücklegt; Dyne ist die Kraft, welche der Masse von 1 g die Beschleunigung von 1 cm in der Sekunde erteilt; die Schwerkraft beträgt 981 Dynen.

1 Grammkalorie entspricht . . 42 Millionen Ergs,
1 Literatmosph. entspricht . . 101 „ „ ,
1 Voltcoulomb „ . . 10 „ „ .

Die chem. Energie mißt man in Voltcoulombs, also durch die Einheit der elekt. Energie, denn man kann dieselbe bis jetzt nur bei solchen aufeinander reagierenden Stoffen messen, aus denen sich gewisse galvanische Elemente aufbauen lassen, in denen die chem. Energie vollkommen in Form eines elekt. Stroms erhalten, also in elekt. Energie übergeführt werden kann u. umgekehrt; der mit solchen galvanischen Elementen erhaltene elekt. Strom kann also dieselben chem. Vorgänge wieder quantitativ vollbringen, die zu seiner Hervorbringung nötig waren (s. Umwandlung chem. Energie in elekt. Energie).

Die chem. Affinität läßt sich ebenfalls in bezug auf ihre Größe aus der in Voltcoulombs gemessenen chem. Energie ableiten, da sich beweisen läßt, daß sie, als Intensitätsfaktor der chem. Energie, gleichwertig dem Intensitätsfaktor der elekt. Energie, also der Spannung (elektromotorischen Kraft) ist u. daher in Volts gemessen werden kann.

Auch aus der Gleichgewichtskonstante (S. 160) läßt sich die Affinitätsgröße, welche bei der betr. Reaktion in Betracht kommt, berechnen, weshalb sie auch Affinitätskonstante heißt; denn diese Konstante ermöglicht die Berechnung der maximalen Arbeit (S. 155), welche die in den vorerwähnten galvanischen Elementen verlaufenden chem. Vorgänge liefern; die maximale Arbeit entspricht aber der elektromotorischen Kraft der reagierenden Stoffe u. diese der chem. Affinitätsgröße.

Früher nahm man an, daß die bei chem. Vorgängen auftretende Wärmemenge der maximalen äußern Arbeit der Vorgänge entspreche u. daher ein Maß für die chem. Affinität sei; diese Annahme ist jedoch in zahlreichen Fällen nicht zutreffend (S. 176).

Auch die Reaktionsgeschwindigkeit eines chem. Vorgangs ist kein Maß für die denselben bewirkende Affinität, denn erstere hängt wesentlich ab von den Reibungswiderständen, die sich dem Verlauf des Vorgangs entgegenstellen.

Digitized by Google

Eine Messung der chem. Energie u. Affinität der Atome selbst wird mit zunehmender Kenntnis der Volumänderungen der Atome u. Moleküle bei chem. Vorgängen möglich werden (s. S. 176).

Mechanochemie oder Beziehungen zwischen chem. Energie u. mech. Energie.

Die mech. Energie tritt als Flächen-, Distanz-, Bewegungs- u. Volumenergie auf, von denen praktisch nur die Beziehungen der chem. Energie zur Volumenergie in Betracht kommen, denn die bei allen chem. Vorgängen auftretenden Änderungen der Konz. der dabei beteiligten Stoffe sind als Äußerungen der Volumenergie zu betrachten; die Beziehungen der chem. Energie zu den anderen mech. Energiearten sind bis jetzt nur wenig gekannt.

1. Umwandlung von mech. Energie in chem. Energie.

a. Massenwirkungsgesetz u. chem. Gleichgewicht.

Ganz allgemein zeigt sich bei den verschiedensten chem. Vorgängen eine Abhängigkeit des Verlaufs derselben bei gasförmigen Stoffen vom Druck, bei gelösten Stoffen von der Konz. der Lösung.

Infolge der Beziehungen zwischen den Gasgesetzen u. den Lösungsgesetzen (S. 131) ergibt sich, daß in Lös. deren dem osmot. Druck proportionale Konzentration die Stelle des Drucks bei Gasen einnimmt.

Chem. Vorgänge werden außer von der Natur der beteiligten Stoffe u. abgesehen von etwaigen äußeren Energieeinwirkungen vom Druck, bzw. der Konz. der beteiligten Stoffe beherrscht; die Abhängigkeit des Verlaufs chem. Vorgänge von dem Druck, bzw. der Konz. der Stoffe wird durch das Gesetz der Massenwirkung (Gesetz von GULDBERG u. WAAGE) ausgedrückt, welches besagt, daß die chem. Wirkung der an einem chem. Vorgange teilnehmenden Stoffe proportional ist deren wirksamer Masse, d. h. der in der Raumeinheit enthaltenen Mengen der betr. Stoffe, z. B. der im Liter jeder der aufeinander einwirkenden Lös. enthaltenen Grammoleküle. (Siehe ferner Elektrochemie, 3 b.).

Das Massenwirkungsgesetz zeigt die Bedeutung der Konz. der

Digitized by Google

Stoffe für den Verlauf der chem. Reaktionen, legt Grund zu den Untersuchungen über die Geschwindigkeit der Reaktion u. das chem. Gleichgewicht u. ist von weittragender Bedeutung, denn mit Hülfe dieses Gesetzes lassen sich, unter Berücksichtigung der Natur der beteiligten Stoffe, der Temp. u. des Druckes, die Beziehungen zwischen den Mengen der reagierenden Stoffe u. ihren Wirkungen mathematisch ableiten.

Da nach dem Massenwirkungsgesetz die Tendenz, mit welcher sich ein vorhandener Stoff umzuwandeln strebt, mit seiner Konz. wächst, so wird bei einem chem. Vorgange infolge der Verminderung der Ausgangsstoffe deren Tendenz zur Umwandlung immer geringer u. anderseits infolge der Vermehrung der Produkte deren Tendenz zur Rückverwandlung immer größer; schließlich wird dadurch die gegenseitige Einwirk. der Stoffe aufgehoben, denn die Produkte haben nun, in dem Maße wie sie sich bilden, das Bestreben die Ausgangsstoffe wieder zurückzubilden, u. es tritt daher ein scheinbarer Stillstand des chem. Vorganges ein, bevor er sich vollenden konnte, d. h. es tritt Gleichgewicht ein.

Es verläuft daher die chem. Umsetzung mehrerer Stoffe zu neuen Stoffen nicht vollständig, wenn die Bedingungen, unter denen sie stattfindet, solche sind, daß die neuentstandenen Stoffe ebenfalls aufeinander einwirken können; wirken z. B. die beiden Verb. AB u. CD nur unter Bild. der Verb. AD u. BC aufeinander ein, so werden bei normalem Verlaufe der Reaktion nicht nur diese entstehen, sondern es werden in dem chem. System oder Gebilde (d. h. in der Anzahl von Stoffen, welche sich an dem chem. Vorgange beteiligen), auch die ursprünglichen Stoffe AB u. CD vorhanden sein, denn A besitzt sowohl für B als auch für D Affinität; da diese Affinitäten gleichzeitig wirksam sind, so tritt ein Gleichgewicht im System ein, wenn sich bestimmte Mengen der vier möglichen Verbindungen gebildet haben.

In jedem solchen Gleichgewichtszustand ist genau genommen kein Stillstand vorhanden (S. 152), indem dabei die stoffliche Umwandlung nicht aufhört, sondern sich in der einen Richtung mit derselben Geschwindigkeit vollzieht, wie in der anderen, so daß nur infolgedessen keine Änderung mehr in dem betr. chem. System wahrnehmbar ist.

Man kann den Gleichgewichtszustand als den Zustand bezeichnen, in welchem die Reaktionsgeschwindigkeit auf

Digitized by Google

beiden Seiten des betr. Systems gleich groß geworden ist, und hieraus ergibt sich, daß bei allen Vorgängen, die zu einem Gleichgewichtszustande führen, dieser erreicht werden wird, gleichviel ob die Reaktion ihren Anfang bei den Ausgangsstoffen oder bei den Endprodukten nimmt.

Die Geschwindigkeit, mit welcher die Reaktion $AB + CD = AD + BC$ von links nach rechts verläuft, hängt offenbar von der Zahl der in der Zeiteinheit zwischen den Mol. AB u. CD vorkommenden Zusammenstöße ab, welche von der Zahl der in der Volumeinheit vorhandenen Mol. AB u. CD bedingt ist, also von der Konz. der betr. Stoffe.

Befinden sich in einem Liter des Systems a Grammoleküle von AB u. b Grammoleküle von CD, so wird ein Mol. AB für den Zusammenstoß mit einem Mol. CD die Chance b haben u. für a Mol. AB wird mithin die Chance $= ab$ sein.

Von diesem Produkt ab hängt nun die Geschwindigkeit der Reaktion von links nach rechts ab, aber außerdem noch von einer Konstante (der Geschwindigkeitskonstanten) k, die von der Natur der Stoffe, der Temp. usw. abhängt, so daß sich die Geschwindigkeit durch kab ausdrücken läßt; ebenso wird die Geschwindigkeit der Reaktion von rechts nach links $= k_1 a_1 b_1$ sein, wobei k_1 die für die Umwandlung von $AD + BC$ u. $AB + CD$ geltende Konstante ist u. a_1 die Konz. von AD, b_1 die Konz. von BC bedeutet; ist Gleichgew. erreicht, so verläuft der Vorgang nach beiden Seiten hin gleich schnell, folglich besteht dann die Gleichung $kab = k_1 a_1 b_1$ oder $k_1/k = ab/a_1 b_1$; k_1/k heißt Gleichgewichtskonstante u. wird mit K bezeichnet u. die einfache Gleichung $K = ab/a_1 b_1$ ist der Ausdruck des Massenwirkungsgesetzes u. das Grundgesetz des chem. Gleichgewichts. Der Wert von K, des Verhältnisses der beiden Geschwindigkeitsfaktoren, ist bei unveränderter Temp. unabhängig von den absoluten Werten der Konzentrationen.

Die Gleichung gilt auch für Vorgänge, bei denen eine Abscheidung eines unlöslichen Stoffes stattfindet, denn da es keine absolute Unlöslichkeit gibt (S. 124), so wird von dem unlöslich abgeschiedenen Stoff stets noch etwas in dem System (S. 159) gelöst bleiben u. derselbe demnach mit einer bestimmten, wenn auch oft äußerst kleinen Konz. in der Gleichung funktionieren.

Nach vorstehend gegebener Ableitung der Gleichung ist die Lehre vom chem. Gleichgewicht eigentlich eine Unterabteilung der Lehre von der Reaktionsgeschwindigkeit.

Reaktionen, welche zu demselben Endzustande führen, gleichviel ob man von den Ausgangsstoffen oder von deren Produkten ausgeht, heißen umkehrbare (inverse oder reversible).

Man bezeichnet umkehrbare Reaktionen, indem man in den Gleichungen das Zeichen $=$ durch $\rightleftarrows$ ersetzt.

Digitized by Google

Mischt man z. B. einen Alkohol mit einer Säure, so entsteht ein Ester u. Wasser, aber es bleibt dabei stets ein T. Alk. u. Säure unverändert (vorausgesetzt, daß nicht Säure oder Alk. in sehr großem Überschusse vorhanden ist, S. 162), solange auch die gegenseitige Einwirk. dauern mag; die Menge des gebildeten Esters u. Wassers hängt von den ursprünglich anwesenden Mengen Alk. u. Säure ab u. nähert sich einer bestimmten Grenze, die für jedes andere Gemenge eine andere ist; dieselbe Grenze wird erreicht, wenn man Ester u. Wasser in einem Verhältnis zusammenbringt, welches demjenigen von Alk. u. Säure äquivalent ist; z. B.

$$CH_3{}^-COOH + C_2H_5{}^-OH \rightleftarrows CH_3{}^-COO{}^-C_2H_5 + HOH$$

Essigsäure + Äthylalkohol $\rightleftarrows$ Essigsäureester + Wasser.

Läßt man feinverteiltes glühendes Eisen (Fe) u. Wasserdampf (H_2O) in einem verschlossenen Raume aufeinander einwirken, so entsteht ein Gleichgewichtssystem, welches neben dem entstandenen Eisenoxyduloxyd (Fe_3O_4) u. Wasserstoff (H) stets noch Eisen u. Wasserdampf enthält: $3Fe + 4HOH \rightleftarrows Fe_3O_4 + 4H_2$; dasselbe Gleichgewichtssystem wird erhalten, wenn man glühendes Eisenoxyduloxyd mit Wasserstoff in einem verschlossenen Raume erhitzt.

Wenn bei der gegenseitigen Einwirkung der Stoffe unter den entstehenden Stoffen sich unlösliche oder flüchtige Produkte befinden, so verläuft ein chem. Vorgang nicht nur bis zum Gleichgew., sondern vollkommen, da in diesem Falle die betr. Produkte aus der Wirkungssphäre ausgeschieden werden, so daß dieselbe Reaktion, welche die Bildung der ersten Mengen unlösl. oder flücht. Stoffe bewirkte, sich stets aufs neue wiederholen kann, bis die Reaktion vollständig verlaufen ist.

Wird Natriumbikarbonat ($NaHCO_3$) erhitzt, so geht es vollständig in Natriumkarbonat (Na_2CO_3) über, wenn das gebildete Kohlendioxyd (CO_2) entweichen kann: $2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$; wird dasselbe aber am Entweichen gehindert, so tritt Gleichgewicht ein, da Natriumbikarbonat zum Teil zurückgebildet wird: $2NaHCO_3 \rightleftarrows Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$.

Läßt man auf glühendes Eisen Wasserdampf in einer offenen Röhre einwirken, so daß der entstehende Wasserstoff entweichen kann, so wird das Gleichgew. der Gase gestört u. es muß sich zur Herstellung desselben immer neuer Wasserstoff bilden; da aber die Gase stets entweichen, so ist das Gleichgew. nicht erreichbar u. der Vorgang muß daher vollkommen verlaufen: $3Fe + 4HOH = Fe_3O_4 + 4H_2$; dasselbe ist der Fall, wenn man auf glühendes Eisenoxyduloxyd Wasserstoff einwirken läßt: $Fe_3O_4 + 4H_2 = 3Fe + 4HOH$, da dann der entstehende Wasserdampf entweichen kann (s. oben). Die Menge der in einem System vorhandenen festen Stoffe übt keinen Einfluß auf den zum Gleichgewicht führenden Zustand aus, da die Konzen-

Digitized by Google

trationsänderung fester Stoffe unter gew. Verhältnissen zu geringfügig ist; demgemäß ist es für das Gleichgew. zwischen Eisen, Wasser, Eisenoxyduloxyd u. Wasserstoff ganz gleichgültig, wieviel von den beiden festen Stoffen Eisen u. Eisenoxyduloxyd u. in welchen Verhältnissen sie vorhanden sind.

Auch wenn keine unlösl. oder flüchtigen Stoffe entstehen, kann die Reaktion oft vollkommen oder fast vollkommen verlaufen, wenn ein großer Überschuß eines der Stoffe vorhanden ist.

Bringt man eine Säure mit einem Alk. zusammen, so entsteht W. u. ein Ester, z. B. $CH_3{-}COOH + C_2H_5{-}OH \rightleftarrows CH_3{-}COO{-}C_2H_5 + HOH$; diese Reaktion geht bei gew. Temp. nur langsam bis zum Gleichgewichtszustande vor sich, erhitzt man aber in einem geschlossenen Gefäße auf 100°, so tritt bereits nach einigen Stunden der Gleichgewichtszustand ein; das Verhältnis der vorhandenen Mengen der vier reagierenden Stoffe ist in jedem Augenblicke bis zur Erreichung des Gleichgewichtszustandes ein für die Ausgangsstoffe abnehmendes, für die Produkte zunehmendes; vermehrt man die Menge (also die Konzentration) eines der reagierenden Stoffe, so kann man die Reaktion beliebig nach der einen oder anderen Richtung über den Gleichgewichtszustand hinaus fortschreiten lassen; z. B. verläuft bei Einwirk. von viel Säure auf wenig Alk., oder von viel Alk. auf wenig Säure der Vorgang der Esterbild. fast vollständig u. andererseits wird bei Einwirk. von viel Wasser auf wenig Ester der letztere fast vollständig wieder in Alkohol u. Säure zerlegt.

Bei den meisten chem. Vorgängen handelt es sich jedoch um Gleichgewichtszustände, vollkommene Umsetzungen gehören zu den Seltenheiten; jedenfalls macht bei letzteren in den meisten Fällen die Reaktion ebenfalls Halt, bevor die Grenze des möglichen Umsatzes erreicht ist, allein die Mengen, die bei einem solchen Gleichgewichtszustande unverbunden bleiben, entziehen sich wegen ihrer Geringfügigkeit dem direkten Nachweise.

Vollkommen verlaufende, nicht umkehrbare, chem. Reaktionen finden bei solchen chem. Vorgängen statt, welche nur unter andauernder Energiezufuhr erfolgen können (s. endotherm. Verb., S. 177).

Zu den umkehrbaren Reaktionen gehören sowohl die thermischen (S. 180), als auch die elektrol. (S. 138) Dissoziationen, welche daher gleichfalls dem Massenwirkungsgesetz folgen u. bis zu einem Gleichgewichtszustande verlaufen.

Ist für den Gleichgewichtszustand der Dissoziationsgrad α u. das gesamte Volum v, so wird sowohl bei der thermischen Dissoz.

Digitized by Google

(z. B. $NH_4Cl \rightleftarrows NH_3 + HCl$), wie auch bei der elektrol. Dissoz. (z. B. $NaCl \rightleftarrows Na' + Cl'$) die Konz. der nicht dissoz. Mol. = $1 - \alpha/v$ sein, die der Spaltungsprodukte α/v u. α'/v, wobei indessen hier α u. α' gleich groß sein werden.

Nach dem Massenwirkungsgesetz wird man hier für den Gleichgewichtszustand folgende Gleichung erhalten, wobei die sich daraus ergebende Gleichgewichtskonstante k/k' (S. 160) **Dissoziationskonstante** heißt u. ebenfalls mit K bezeichnet wird:

$$k\frac{1-\alpha}{v} = k'\frac{\alpha\,\alpha'}{v^2} \quad \text{oder} \quad \frac{k}{k_1} = \frac{\alpha\,\alpha'}{(1-\alpha)v}.$$

Aus dieser Gleichung können versch. wichtige Schlüsse gezogen werden; wird nämlich v vergrößert, so muß $1 - \alpha$ kleiner, α also größer werden, u. die Dissoz. schreitet weiter fort; wird v verkleinert, so muß $1 - \alpha$ größer, mithin α kleiner werden u. die Dissoz. geht zurück, was vollständig der Wirkung der Verdünnung auf die elektrol. Dissoz. u. dem Einfluß des Druckes u. der Temp. auf die thermische Dissoz. (s. diese) entspricht.

Wird bei gleichbleibendem Volum die Menge eines der Spaltungsprodukte vermehrt, so wird $\alpha\,\alpha'$ größer werden, folglich muß auch $1 - \alpha$ größer, also α kleiner werden, u. die Dissoz. geht zurück (s. S. 142); daher hat man z. B. auch die Dampfdichte von NH_4Cl erst dann normal gefunden, als man sie bei Gegenwart von NH_3 bestimmte (S. 181).

Wird bei unverändertem Volum eines der Spaltungsprodukte entfernt, so wird $\alpha\,\alpha'$ kleiner, ebenso auch $1 - \alpha$, mithin α größer, u. die Dissoz. schreitet weiter fort u. wird schließlich eine vollständige; wird z. B. NH_4Cl bei Anwesenheit von KOH erhitzt (welches den Chlorwasserstoff des dissoziierten NH_4Cl bindet), so ist schon bei schwacher Erwärmung die Dissoz. vollkommen.

Bei der elektrol. Dissoz. sind diese Beziehungen besonders wichtig; spaltet sich z. B. ein Elektrolyt AB bei Auflösung in die Ionen $A + B$, u. sind die betr. Konzentrationen c', a', b', so ist nach dem Massenwirkungsgesetz $Kc' = a'b'$; ist die Lös. mit AB bei der gegebenen Temp. gesättigt, so wird ein Niederschlag erscheinen, wenn das Produkt $a'b'$ (das **Löslichkeitsprodukt**) überschritten wird. Anderseits wird der Niederschlag sich lösen, wenn das Löslichkeitsprodukt sich verkleinert; daher kann eine schwerlösliche Base oder ein schwerlösliches basisches Salz sich in Säuren lösen, indem die H'-Ionen der letzteren sich mit den HO-Ionen der Base oder des basischen Salzes zu nicht dissoziiertem Wasser verbinden; es muß sich dann mehr von dem Niederschlage lösen, damit das Löslichkeitsprodukt erreicht werden kann, aber der dissoziierte Teil des gelösten Niederschlages gibt wieder seine HO-Ionen an die H-Ionen der Säure ab, u. dies wiederholt sich, bis der Niederschlag ganz gelöst ist.

Das Massenwirkungsgesetz ist ein spezieller Fall des Prinzips des beweglichen Gleichgewichts von Le Chatelier-van't Hoff: Wird das Gleichgewicht

Digitized by Google

in einem System durch einen äußeren Einfluß gestört, so entstehen Wirkungen, welche diesem Einfluß entgegenarbeiten. — Das Prinzip läßt sich auch folgendermaßen zusammenfassen: Jeder Zwang, der auf ein im Gleichgewicht befindliches System ausgeübt wird, ruft im System einen Vorgang hervor, der den Erfolg des Zwangs zum Teil aufhebt; man nennt daher das Prinzip auch das Gesetz vom Widerstand gegen den Zwang. Befindet sich ein umkehrbares System im Gleichgewicht, so können aus dem Prinzip folgende Schlüsse gezogen werden:

Rührt der Zwang von dem Zusatz eines der Bestandteile her, so geht die Reaktion nach der Richtung, in welcher dieser Bestandteil verbraucht wird.

Wird der Zwang durch Entfernung eines Bestandteils verursacht, so geht die Reaktion nach der Richtung, in welcher dieser Bestandteil gebildet wird.

Wird der Zwang durch Druckverminderung veranlaßt, so geht die Reaktion nach der Richtung, wo eine Volumvermehrung stattfindet, also sich z. B. ein Gas bildet, durch eine Druckvermehrung geht die Reaktion nach der Richtung, in welcher eine Volumverminderung erfolgt, also z. B. die Menge der vorhandenen Gase sich vermindert.

Rührt der Zwang von einer Erwärmung her, so schlägt die Reaktion die Richtung ein, in welcher sich Verb. bilden, die zu ihrer Bildung Wärme verbrauchen (endotherme Verb. S. 176).

Rührt der Zwang von einer Abkühlung her, so schlägt die Reaktion die Richtung ein, in welcher sich Verb. bilden, die bei ihrer Bildung Wärme entwickeln (exotherme Verb. S. 176).

In dem System $CaCO_3$ (fest) $\rightleftarrows$ CaO (fest) + CO_2 (Gas) wird bei gleichbleibendem Drucke eine Temperaturerhöhung einen zunehmenden Zerfall des $CaCO_3$ in CaO + CO_2 veranlassen, eine Erhöhung des Druckes hingegen bei konstanter Temp. eine zunehmende Bild. des Calciumkarbonats, bis der ursprüngliche Druck sich wieder hergestellt hat. Salze, welche mit ihrer gesättigten Lös. in Berührung sind, werden in größerer Menge durch Drucksteigerung gelöst, wenn das Gesamtvolum des Salzes u. die zu dessen Lös. erforderlichen Wassermenge größer ist, als das Volum der entstehenden Lösung.

b. Die Phasenregel.

Die von Gibbs aufgestellte Phasenregel dient als Wegweiser auf dem Gebiete des physik. u. chem. Gleichgew.;

Digitized by Google

für dieselben, bzw. für die Phasenregel, sind folgende drei Begriffe von Bedeutung:

1. Die Zahl der Phasen, d. h. derjenigen chemisch u. physikalisch in sich gleichartigen Teile des Gleichgew., welche sich auf physik., bzw. mech. Wege voneinander trennen lassen.

Phasen können sowohl chem. Stoffe als auch Lös. sein, denn auch Lös. sind physik. u. chem. in sich gleichartig, weshalb sie auch physik. oder chem. Gemenge heißen (s. S. 122).

Z. B. besteht das physik. Gleichgewicht $NaCl + H_2O$ (d. h. eine ges. Lös. von NaCl in H_2O, welche noch ungelöstes NaCl enthält) aus den drei Phasen festes NaCl, wäßrige Lös. von NaCl u. Wasserdampf, das chem. Gleichgew. $CaCO_3$ (fest) $\rightleftarrows$ CaO (fest) + CO_2 (Gas) aus drei Phasen, das chem. Gleichgew. $3Fe$ (fest) + $4HOH$ (Wasserdampf) = Fe_3O_4 (fest) + $4H_2$ (Wasserstoffgas) aus drei Phasen, denn Wasserdampf u. Wasserstoffgas bilden wie alle Gase nur eine Phase, da sie ein in allen Teilen chem. u. physik. homogenes Gasgemenge darstellen; das Gleichgew. N_2O_4 (Gas) $\rightleftarrows 2NO_2$ (Gas) besteht aus einer Phase.

Phasen veränderlicher Konz. sind zunächst die Gase, sodann die flüss. Lös.; feste Lös. haben konstante Konz., da sie den festen Stoffen selbst entsprechen.

Die Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Phasen veränderlicher Konzentration ist unabhängig von der Gegenwart anderer Stoffe (Verteilungssatz).

Alle Phasen, welche miteinander im Gleichgew. stehen, können sich bei beliebigen anderen Gleichgew., bei denen ein denselben gemeinsamer Bestandteil in Betracht kommt, vertreten.

2. Die Zahl der Bestandteile (Komponenten); deren Feststellung macht zuweilen bei Gleichgewichten Schwierigkeiten, da nicht alle vorhandenen Molekülgattungen als Bestandteile angesehen werden dürfen, sondern nur die geringste Anzahl von Molekülgattungen, mit der sich sowohl die Gleichgewichtsformel, als auch jede vorhandene Phase ausdrücken läßt.

Z. B. besteht das chem. Gleichgewicht $CaCO_3 = CaO + CO_2$ aus drei Molekülgattungen, hat aber nur die zwei Bestandteile CaO u. CO_2; nur aus dem $CaCO_3$ bestehend läßt sich das Gleichgew. nicht betrachten, da sich durch $CaCO_3$ nicht die Zusammensetzung der vorhandenen gasförmigen Phase ausdrücken läßt; das gasförmige Gleichgew. $N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2$ besteht aus zwei Molekülgattungen, hat aber nur einen Bestandteil, denn schon aus NO_2 läßt sich das Gleichgew. aufbauen u. $(NO_2)_x$ drückt die Zusammensetzung der einzigen vorhandenen (gasförmigen) Phase aus.

Aus vorstehenden Beispielen ergibt sich die fast allgemein geltende Regel, daß bei chem. Gleichgewichten die Zahl der

Digitized by Google

Bestandteile um eine Einheit kleiner ist, als die Zahl aller vorhandenen Molekülgattungen.

Bei einphasigen Gleichgew. müssen die Bestandteile unabhängig voneinander sein, d. h. ihre Mengen müssen sich ändern lassen, ohne daß sich eine chem. äquivalente Menge eines anderen anwesenden Stoffes ändern muß; das gasförmige oder flüss. Gleichgew. $N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2$, sowie das gasförmige Gleichgewicht $NH_4Cl \rightleftarrows NH_3 + HCl$ haben daher nur einen Bestandteil, da sich weder N_2O_4 u. NO_2 noch NH_3 u. HCl unabhängig voneinander ändern lassen, das flüss. Gleichgew. $NaCl + H_2O$ (S. 165) hat nur zwei Bestandteile, da die vorhandenen Ionen $Na^{\cdot} + Cl'$ voneinander abhängig sind.

3. Die Zahl der Freiheiten (Freiheitsgrade oder Variablen), d. h. die Zahl der Existenzbedingungen, für welche man die Freiheit hat, gleichzeitig eine oder einige in ihrer Größe zu ändern, ohne daß dadurch das Gleichgewicht gestört wird.

Die Bedingungen, von denen die Existenz des Gleichgew. abhängt, sind Druck, Temp. u. die Konzentrationen der einzelnen Bestandteile in den Phasen.

Z. B. hat das zweiphasige System Wasser + Wasserdampf eine Freiheit, d. h. man kann entweder den Druck oder die Temp. des Systems nach freiem Ermessen ändern, ohne daß sich das System ändert; ist der Druck festgelegt, so kann das System nur bei einer ganz best. Temp. bestehen, ist die Temp. festgelegt, so kann das System nur bei einem ganz best. Druck bestehen; das dreiphasige System Eis + Wasser + Wasserdampf hat keine Freiheit u. ist daher nur bei einem ganz best. Druck (bei 4,6 mm) u. einer gleichzeitig vorhandenen best. Temp. (+ 0,007°) existenzfähig.

Auch jeder einheitliche Stoff hat für jeden Aggregatzustand zwei Freiheiten, d. h. von seinen drei veränderlichen Existenzbedingungen können zwei nach freiem Ermessen geändert werden, ohne daß der betr. Aggregatzustand sich ändert.

Alle Gleichgew. mit gleichen Freiheiten zeigen vollständige Übereinstimmung in ihrem Verhalten, wenn man ihre Freiheiten sich kontinuierlich ändern läßt; so kann man dadurch einen Punkt erreichen (den kritischen Punkt), bei welchem zwei Phasen zusammenfließen, also einander gleich werden; z. B. verschwindet der Unterschied zwischen der flüss. u. gasförmigen Phase eines Stoffes, bei dessen kritischer Temp. (S. 105).

Jedes Gleichgewichtssystem aus einem Bestandteile hat mit zwei Phasen eine Freiheit, mit drei Phasen keine Freiheit; für jeden weiteren Bestandteil wächst die Zahl der Freiheiten um eine; daher hat das aus zwei Bestandteilen u. drei Phasen bestehende System $CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2$ eine Freiheit (S. 165).

Hieraus ergibt sich die Phasenregel von Gibbs:

Digitized by Google

Gleichgewicht ist vorhanden, wenn die Summe der Phasen (P) u. Freiheiten (F) eines Systems zwei mehr beträgt als die der Bestandteile (B, s. S. 165), also wenn $P + F = B + 2$.

Die Phasenregel gestattet die Einteilung der Gleichgew. nach der Anzahl der Phasen od. der Bestandteile.

Nach der Anzahl der Phasen unterscheidet man homogene (einphasige) und heterogene (inhomogene oder mehrphasige), nach der Anzahl der Bestandteile unterscheidet man Gleichgewichte 1., 2., 3. Ordnung usw.

Homogene Gleichgewichte sind solche, bei denen alle Bestandteile sich in demselben Aggregatzustand befinden u. so ein gleichartiges (homogenes) System bilden, z. B. als Gase, als gemischte Flüss., als Lös. usw.; solche Gleichgew. sind die in den gasförmigen chem. Systemen $H_2O \rightleftarrows H_2 + O$ u. $N_2O_4 \rightleftarrows 2\,NO_2$, oder in dem flüss. chemischen System $C_2H_5{-}OH + CH_3{-}COOH \rightleftarrows CH_3{-}COO{-}C_2H_5 + HOH$ (S. 162).

Für den festen Zustand sind bis jetzt nur folgende Gleichgew. bekannt: $BaSO_4 + Na_2CO_3 \rightleftarrows BaCO_3 + Na_2SO_4$; $BaCO_3 + K_2CrO_4 \rightleftarrows BaCrO_4 + K_2CO_3$.

Die Existenz fester Lös. (S. 125) und die, wenn auch nur in sehr geringem Grade vorhandene, Diffussionsfähigkeit (S. 123) fester Stoffe ineinander lassen annehmen, daß es auch in homogenen starren Gemischen (z. B. in Legierungen) zu gegenseitiger chem. Einwirkung und schließlich zur Herstellung eines Gleichgewichtes kommen kann, allein die chem. Vorgänge verlaufen hier so langsam.

Heterogene Gleichgewichte sind solche, bei denen sich Bestandteile in versch. Aggregatzuständen befinden und so ein ungleichartiges (heterogenes) System bilden; solche Gleichgew. sind die in dem chem. System $CaCO_3$ (fest) $\rightleftarrows$ CaO (fest) + CO_2 (Gas), ferner in den physik. Systemen KNO_3 (fest) $\rightleftarrows$ KNO_3 (gelöst), H_2O (flüssig) $\rightleftarrows$ H_2O (Dampf), H_2O (fest) $\rightleftarrows$ H_2O (flüssig).

Das heterogene Gleichgew. ist unabhängig von den vorhandenen Mengen der einzelnen Phasen.

Kondensierte Gleichgewichte heißen solche heterogene Gleichgewichte, in denen keine gasförmigen Bestandteile auftreten oder in denen von denselben abgesehen werden kann.

Gleichgewichte erster Ordnung sind vom physik. Standpunkte aus solche zwischen den verschiedenen Aggregatzuständen eines Stoffs, z. B. zwischen Wasser und Wasserdampf; zwischen Eis und Wasser und Wasserdampf; vom chem. Standpunkte aus solche, die bei der Spaltung komplizierterer Mol. in einfachere Mol. gleicher Zusammensetzung eintreten z. B. $N_2O_4 \rightleftarrows 2\,NO_2$.

Gleichgewichte zweiter, dritter Ordnung usw., d. h. solche, bei denen zwei, drei usw. Stoffe (Bestandteile) vorhanden

Digitized by Google

sind, sind vom physik. Standpunkte aus die Gleichgew. zwischen zwei, drei usw. Stoffen, welche miteinander ein physik. Gemenge (S. 122) bilden, z. B. die Mischung von zwei, drei usw. Gasen oder Flüss. miteinander, die Lös. von ein, zwei usw. festen Stoffen in einer Flüss., vom chem. Standpunkte aus die Gleichgewichte, welche unter Einw. von zwei, drei usw. Stoffen aufeinander zustande kommen.

Die Phasenregel gestattet die Einteilung der heterogenen Gleichgewichte nach der Anzahl der Freiheiten, welche man aus der Regel berechnen kann (s. unten), in non-, uni-, bi-, tri- usw.-variable.

Die Phasenregel gestattet die Zahl der Freiheitsgrade einerseits u. der Phasen anderseits, welche für die gegebenen Bestandteile eines Systems im Gleichgewichtszustande vorhanden sein müssen, vorher zu bestimmen, denn $F = B + 2 - P$ u. $P = B + 2 - F$.

Aus letzterer Gleichung ergibt sich: Befindet sich ein heterogenes System im vollständigen Gleichgewichte, so muß eine Phase mehr vorhanden sein als die Zahl der Bestandteile beträgt; sind mehr Phasen vorhanden, so ist Gleichgew. nur bei ganz bestimmten Größen der Temp., des Druckes u. der Konz. der einzelnen Phasen möglich; sind weniger Phasen vorhanden, so ist das Gleichgew. unvollständig.

Ein nonvariables Gleichgewichtssystem ist das von Wasserdampf + Wasser + Eis, welches nur bei 0,007° u. 4,6 mm Druck koexistieren kann; dieses System hat einen Bestandteil u. drei Phasen, also ist $F = 1 + 2 - 3 = 0$; es kann also weder Druck noch Temp. willkürlich gewählt werden, ohne das Syst. zu zerstören.

Ein monovariables System ist $CaCO_3$ (fest) $\rightleftarrows$ CaO (fest) + CO_2 (Gas), denn es hat 2 Bestandteile u. 3 Phasen, also ist $F = 2 + 2 - 3 = 1$; es ist also entweder die Temp. wählbar u. dann bei jeder Temp. der Druck, unter dem das System stehen muß, ein ganz bestimmter, oder es ist der Druck wählbar u. dann die Temp. bei jedem Drucke eine ganz bestimmte.

Die Feststellung der in einem Gleichgew. vorhandenen Phasen durch die Phasenregel ist von Bedeutung für solche Fälle, in denen die Natur der Phasen der direkten Beobachtung unzugänglich ist; z. B. nimmt Palladiummetall große Wasserstoffmengen auf, von denen sich nicht beurteilen läßt, ob sie mit dem Palladium eine chem. Verb. von Pd_2H bilden oder ob sie nur vom Palladium zu einer festen Lös. absorbiert sind; im Falle chem. Bindung würde nach partieller Zersetzung das Gleichgew. Pd_2H (fest) $\rightleftarrows$ Pd_2 (fest) + H (Gas), also 2 Bestandteile u. 3 Phasen vorhanden sein, also müßten die Freiheitsgrade $F = 2 + 2 - 3 = 1$ sein, während in Wirklichkeit keine solchen vorhanden sind, also keine chem. Verb., sondern eine feste Lös. vorhanden sein muß.

Die Phasenregel stellt sich die Aufgabe, die Existenzgrenzen der einzelnen Phasen u. Gleich-

Digitized by Google

gew. zu bestimmen u. sucht so ein Hauptziel der Chemie zu erreichen, nämlich die Vorausbestimmung des physik. u. chem. Zustandes eines Gleichgewichtssystems unter den versch. Bedingungen von Temperatur, Druck u. Konzentration.

Die Hauptvorgänge bei der Bildung der Erdrinde waren die allmähliche Erstarrung anfangs flüss. Massen u. die Eintrocknung anfangs flüss. Lös., bei welchen Vorgängen es sich um die Verschiebung von physik. Gleichgewichtszuständen handelte, zu denen sich auch Verschiebungen von chem. Gleichgewichtszuständen, namentlich unter dem Einfluß von Temp. u. Konz. gesellten. So haben sich z. B. die großen Salzlager durch Eintrocknen großer Meeresarme gebildet, wobei sich über dem Steinsalz die im Meerwasser vorhandenen anderen Salze (die Abraumsalze) als Mineralschicht absetzten; diese Abscheidungen sind nun zum großen Teil zusammengesetzte Salze, deren Entstehung nicht durch allmähliches Abscheiden der betr. Salze, je nach dem Grade ihrer beim Verdunsten der Lös. zunehmenden Unlöslichkeit, allein erklärt werden kann, während dies möglich ist, wenn man die Temp. u. Konz. der Lös. im Zeitpunkte der Abscheidung berücksichtigt; die Reaktion $2\,NaCl + 2\,MgSO_4 \cdot 7\,aq \rightleftarrows MgNa_2(SO_4)_2 \cdot 4\,aq + MgCl_2 \cdot 6\,aq + 4\,H_2O$ verläuft bei Temp. unter 31° von rechts nach links, während oberhalb 31° neben krist. $MgCl_2 \cdot 6\,aq$, nach Blödit, $MgNa_2(SO_4)_2 \cdot 4\,aq$, sowie Wasser entsteht.

c. Reaktionsgeschwindigkeit.

Die Geschwindigkeit des Verlaufs chem. Vorgänge heißt Reaktionsgeschwindigkeit u. ist das Verhältnis der in der Raumeinheit (Liter) umgesetzten (auch hier in Grammol. berechneten) Stoffmengen zu der dabei verlaufenen Zeit.

Auch die Reaktionsgeschwindigkeit hängt mit der Arbeit, welche ein chem. Vorgang leisten kann, zusammen; dieselbe ist für die Heranziehung chem. Vorgänge zur Arbeitsleistung von größter Bedeutung, denn ein chem. Vorgang, der eine enorme Arbeit zu leisten vermag, ist ohne Nutzen, wenn er erst in langen Zeiträumen abläuft, u. dasselbe gilt von chem. Vorgängen, welche sehr rasch verlaufen, denn die Maschinen sind nicht so vollständig konstruierbar, daß sie solche rasch auftretende Energiemengen bewältigen können, sondern dieselben würden größtenteils statt in Arbeit in Wärme übergehen; z. B. geht die Reaktion $H_2 + O = H_2O$ bei gew. Temp. zu langsam, bei höherer Temp. zu schnell vor sich, um in Maschinen ausnutzbar zu sein.

Das Massenwirkungsgesetz gibt, wie S. 160 gezeigt

Digitized by Google

wurde, nicht nur Auskunft darüber, wie der Gleichgewichtszustand sich mit dem Mengenverhältnis der an der Reaktion teilnehmenden Stoffe sich ändert, sondern auch über die Geschwindigkeit, mit welcher derselbe erreicht wird; es ist also das Grundgesetz sowohl für das Gleichgewicht als auch für die Reaktionsgeschwindigkeit; auch letztere ist der Konz. der vorhandenen, reagierenden Massen proportional, vorausgesetzt, daß der Vorgang bei konstanter Temp. verläuft.

Alle chem. Vorgänge haben in bezug auf ihre Reaktionsgeschw. das Gemeinsame, daß diese zuerst am größten ist u. dann immer kleiner wird; die Gesamtgeschw. einer Reaktion ist äußerst verschieden; z. B. verlaufen Ionenreaktionen fast momentan, Molekularreaktionen dagegen fast stets sehr langsam, weshalb die Reaktionsgeschw. der Salzbild. in wäßriger Lös. sehr groß ist, hingegen sehr klein bei der Bild. u. Zersetzung org. Verb., so daß sich dieselbe hier gut messend verfolgen läßt u. ebenso bei chem. Vorgängen in Gasen, wenn man hohe Temp. vermeidet; anderseits wirken z. B. Wasserstoff und Sauerstoff bei gew. Temp. so träge aufeinander, daß eine Messung der Geschwindigkeit der Reaktion unmöglich wird; Erniedrigung oder Erhöhung der Temp. ermöglicht es in solchen Fällen zuweilen, die Versuchsbedingungen derart zu ändern, daß die Geschwindigkeit eine meßbare wird.

Man nimmt gegenwärtig an, daß alle chem. Vorgänge, welche nur bei höherer Temp. wahrnehmbar erfolgen, auch bei gew. Temp. stattfinden, aber sich dann, infolge der äußerst langsamen Reaktionsgeschw., der Wahrnehmung entziehen; wenn eine Erniedrigung der Temp. um 10° nach S. 173 die Reaktionsgeschw. auf die Hälfte herabsetzt, so muß eine Reaktion, die bei 170° in 15 Minuten erfolgt, bei 160° schon 30 Minuten u. bei 20° etwa ein Jahr ($2^{15} \times 15$) brauchen.

Der meist zu rasch oder zu langsam erfolgende Verlauf chem. Vorgänge erschwert in vielen Fällen die genaue Bestimmung der Größe der Reaktionsgeschw. Am einfachsten ist die Bestimmung beim homogenen Gleichgew. (S. 167) u. hier wieder bei den nicht umkehrbaren, also vollkommen verlaufenden Reaktionen, wenn bei einem einseitig (also nicht umkehrbaren u. daher vollständig) verlaufenden chem. Vorgang nur ein einziger Stoff Konzentrationsänderungen erleidet, z. B. wenn die Geschw. des Prozesses $C_{12}H_{22}O_{11}$ (Rohr-

Digitized by Google

zucker) + H_2O = $C_6H_{12}O_6$ (Dextrose) + $C_6H_{12}O_6$ (Lävulose) bei Gegenwart einer Säure messend verfolgt wird.

Je nachdem ein chem. Vorgang von einem (wie im vorstehenden Prozesse) oder von mehreren Mol. ausgeht, unterscheidet man uni-, bi-, tri-, usw. -molekulare Reaktionen; z. B. ist der Vorgang $N_2O_4 = 2NO_2$ eine unimolekulare Reaktion, $2NO_2 = N_2O_4$ eine bimolekulare.

Beträgt die Zahl der die Reaktion bewirkenden Mol. mehr wie drei, wie dies ja bei vielen Reaktionen der Fall ist, so zeigt sich, daß eine solche Reaktion sich aus einer Reihe einfacherer Reaktionen zusammengesetzt betrachten läßt, von denen in keiner mehr als drei Mol. zueinander in Beziehung stehen, weshalb das Studium der uni-, bi- u. trimolekularen Reaktionen für alle Fälle ausreichend ist.

Die Reaktionsgeschw. chem. Vorgänge in heterogenem Gleichgew. (z. B. die Auflös. von Metallen oder Oxyden in Säuren, S. 167) ist noch wenig erforscht, da sie außer von der Temp. noch von vielen anderen Umständen (der Oberfläche der eintauchenden Stoffe, der Erschütterung u. der Diffusionsfähigkeit der Stoffe usw.) abhängt und daher noch große Schwierigkeiten bietet.

Die Auflösungsgeschw. von manchen Metalloxyden in Säuren, u. ebenso diejenige bei dem physik. Vorgang des Lösens fester Stoffe, ist in jedem Zeitmomente proportional dem Unterschiede zwischen der in jenem Momente herrschenden Konz. u. der Konz. der betr. Lös. im gesätt. Zustande; sie wird namentlich durch die Diffusionsgeschw. in der Grenzschicht zwischen den vorhandenen Phasen bestimmt u. ist gleich groß u. gleich der letzteren.

Verläuft ein chem. Vorgang fast oder ganz vollständig, so ist im allgemeinen nach einer Zeit, welche zehnmal so groß ist, wie die zum Ablaufe der halben Reaktion erforderliche, der noch nicht umgesetzte Teil des Systems unter den Betrag des Meßbaren herabgesunken. Bei diesen Reaktionen ist die Geschwindigkeit der entgegenges. Reaktion äußerst klein, daher kommt nur die Reaktionsgeschw. der aufeinander wirkenden Ausgangsstoffe in Betracht, welche in jedem Augenblicke proportional ist dem Produkte der Konz. (der aktiven Masse) der noch nicht chem. umgesetzten Ausgangsstoffe und einem konstanten Geschwindigkeitskoeffizienten (der Geschw.- oder Reaktionskonstante S. 160), der jedoch für uni-, bi-, trimolekulare Reaktionen (s. oben) je einen versch. Wert besitzt.

Mit Hilfe dieses Geschwindigkeitskoeffizienten läßt sich daher

Digitized by Google

anderseits die oft direkt nicht feststellbare Tatsache bestimmen, ob ein chem. Vorgang uni-, tri- usw. molekular ist; z. B. ist die Annahme berechtigt, daß der Zerfall des Arsenwasserstoffgases AsH_3 eine tetramolekulare Reaktion ist, da das sich dabei ausscheidende Arsen als Mol. in festem Zustande mindestens aus vier Atomen besteht (S. 30): $4AsH_3 = As_4 + 6H_2$; die Feststellung des Geschwindigkeitskoeffizienten ergibt jedoch den für unimolekulare Reaktionen zutreffenden; es muß also die Zersetzung verlaufen: $AsH_3 = As + H_3$, so daß jedes Mol. zuerst in seine Atome zerfällt u. sich erst hierauf je zwei H-Atome zu einem H-Mol. u. eine unbekannte Anzahl As-Atome zu einem As-Mol. verbinden.

Verläuft ein chem. Vorgang nur bis zum Gleichgewicht, so muß in diesem die Reaktionsgeschw. auf beiden Seiten des Systems gleich groß geworden sein, d. h. es müssen sich die Ausgangsstoffe der Reaktion ebenso rasch vereinigen, wie sich die Produkte wieder zu den Ausgangsstoffen zurückbilden; z. B. vermischt man ein Grammol. Alkohol u. Essigsäure, so tritt dieser Fall u. also Gleichgewicht ein, sobald sich $^2/_3$ des bei vollkommenem Umsatze entstehbaren Äthylacetats gebildet haben.

Es läßt sich also beim Geichgew. zwar direkt weder die Geschwindigkeit des Umsatzes der Ausgangsstoffe, noch die des gleichzeitig stattfindenden Umsatzes der Produkte, messen, aber man kann diesen Vorgang so betrachten, als ob die entgegengesetzt stattfindenden Reaktionen unabhängig nebeneinander verliefen (Prinzip der Koexistenz) u. die Differenz dieser beiden Geschwindigkeiten ist meßbar, da sie ja der Geschwindigkeit entsprechen muß, mit welcher die Reaktion dem Gleichgewichtszustande zustrebt.

Da der in jedem Zeitmoment zu beobachtende chem. Umsatz gleich ist dem Umsatze in der einen Richtung der chem. Gleichung, vermindert um den Umsatz in der anderen Richtung, so kann man durch Feststellung dieser Differenz der chem. Umsätze auch die Differenz der Reaktionsgeschw. erfahren.

Z. B. bestimmt man einerseits wieviel sich in jedem Zeitmoment Äthylacetat aus Essigsäure u. Äthylalkohol bildet u. anderseits, wieviel sich Äthylalkohol u. Essigsäure aus Äthylacetat u. Wasser bildet u. berechnet aus der Differenz der beiderseits entstandenen Massen der Produkte die Reaktionsgeschwindigkeit.

Außer von der Natur und der Konz. der aufeinander wirkenden Stoffe ist die Reaktionsgeschw. abhängig von Temp., Belichtung (s. Photochemie), Katalysatoren, Lösungsmitteln u. bei Gasen vom Druck.

Digitized by Google

Die Erhöhung der Temp. beschleunigt die Reaktionsgeschwindigkeit stets.

Der Einfluß der Temp. läßt sich nicht allein daraus erklären, daß mit deren Zunahme die Zahl der Zusammenstöße der Mol. der reagierenden Stoffe zunimmt, da diese Geschwindigkeit der Molekularbewegung in Gasen, u. wahrscheinlich auch in Flüss., bei mittlerer Temp. für jeden Wärmegrad nur etwa um $^1/_6$ Proz. ansteigt, während die wirkliche Vergrößerung der Reaktionsgeschwindigkeit für jeden Wärmegrad etwa 10 Proz. beträgt u. ebensoviel die Verzögerung derselben bei entspr. Abkühlung; eine Erklärung für diese Erscheinung ist noch nicht gefunden worden.

Daher sucht man Reaktionen, deren Verlauf bei gew. Temp. sehr heftig erfolgt, durch Abkühlen zu mäßigen u. solche, deren Verlauf zu langsam ist, durch Erwärmen zu beschleunigen. Sind die reagierenden Stoffe, bzw. deren Lösungsmittel flüchtig, so nimmt man zur Verhinderung der Verflüchtigung die Erhitzung in verschlossenen Gefäßen oder Röhren vor; das Erhitzen vieler org. Verb., die sich verbinden sollen, erfolgt in solchen Gefäßen nicht wegen des erreichbaren, höheren Drucks, sondern wegen der erreichbaren, höheren Temperatur.

Der Druck ändert die Geschw. nur bei multimolekularen Reaktionen von Gasen, u. zwar bei bimolekularen proportional dem Druck, bei trimolekularen proportional dem Quadrate des Drucks.

Die Natur des Lösungsmittels, sowie kleine Änderungen desselben, beeinflussen die Geschw. der in dem Lösungsmittel stattfindenden Reaktion.

Der bimolekulare Vorgang $N(C_2H_5)_3 + C_2H_5J = N(C_2H_5)_4J$ findet in einer Lös. von Aceton 340mal, von Benzylalkohol 700mal rascher statt, wie in einer Lös. von Hexan; die Umlagerung von Ammoniumcyanat in Harnstoff findet in Wasser, das 10 Proz. Aceton enthält, um die Hälfte rascher statt, wie im gleichen Vol. reinen Wassers.

Gewisse Stoffe üben durch ihre Gegenwart, oft schon in ganz geringen Mengen, eine beschleunigende oder verzögernde Wirkung auf die Reaktionsgeschw. aus, ohne dabei bloß wahrnehmbar verändert zu werden; man nennt diese Erscheinung Katalyse u. die betr. Stoffe Katalysatoren.

Die Einleitung einer Reaktion geht also nicht vom Katalysator aus, sondern wäre auch ohne ihn eingetreten, aber mit einer anderen, oft unmeßbar kleinen Geschwindigkeit.

Katalysatoren beeinflussen nicht die Affinität,

Digitized by Google

sondern die Reaktionsgeschw.; wird somit die Geschwindigkeitskonstante geändert, so wird anderseits die Gleichgewichtskonstante nicht geändert, denn der Katalysator wird die von links nach rechts verlaufende Gleichgewichtsreaktion in demselben Maße ändern, wie die umgekehrte Reaktion (S. 175).

Auch Belichtung kann wie ein Katalysator wirken.

Es gibt spezielle Katalysatoren, welche nur bei bestimmten Reaktionen wirksam sind, u. allgemeine Katalysatoren, ferner gibt es beschleunigende (positive) u. verzögernde (negative) Katalysatoren.

Zu den allgem. u. pos. Katalysatoren gehören vor allem die Säuren u. Basen, von denen eine geringe Menge fast alle langsam verlaufenden Prozesse beschleunigt, vorausgesetzt, daß sich diese Stoffe nicht mit einem der reagierenden Stoffe verbinden.

Die Metalle der Platingruppe, namentlich Platin u. Palladium, können Oxydationsvorgänge beschleunigen, z. B. die momentane Vereinigung von $H_2 + O$ bewirken.

Viele Metalloxyde beschleunigen die Entwicklung von Sauerstoff aus sauerstoffreichen Verb., z. B. aus $KClO_3$, Chlorkalk usw.

Geringe Wasserdampfmengen beschleunigen viele Reaktionen, z. B. explodiert ein trocknes Gemenge von $CO + O$ nur sehr schwer, trocknes HCl- und NH_3-Gas vereinigen sich nicht, usw.

Die Oxydation von Na_2S durch Sauerstoff wird durch Spuren von Mannit, Benzylalkohol usw. erheblich verlangsamt; letztere Stoffe sind also hier negative Katalysatoren.

Neutralsalze können in vielen Fällen die Geschwindigkeit der Reaktion beeinflussen u. zwar meistens beschleunigen; im Gegensatze zu der ähnlichen Wirkung von Säuren u. Basen ist diese Beeinflussung auf die Änderung des Dissoziationsgrades der reagierenden Stoffe zurückzuführen S. 142).

Viele Katalysatoren spielen in der Technik eine große Rolle, z. B. in der Schwefelsäurefabrikation, bei welcher versch. Katalysatoren (Platin, NO usw.) für die Verbindung von schwefliger Säure mit Sauerstoff Verwendung finden. Sowohl in der Technik als auch in der Biologie sind von größter Bedeutung die Enzyme (ungeformte Fermente) genannten org., kolloidalen Verb., welche den Eiweißstoffen nahe stehen u. in gewissen Pilzen entstehen und aus diesen dargestellt werden; dieselben lassen sich einteilen in Eiweiß verdauende, Saccharide, Glykoside u. Fette spaltende, oxydierende, reduzierende u. koagul. Enzyme.

Da nur bestimmte Enzyme auf bestimmte Verb. einwirken, so muß zwischen beiden eine Analogie in der molekularen Konfigura-

Digitized by Google

tion bestehen, Enzymol. und Stoffmol. müssen zueinander passen wie Schloß und Schlüssel.

Gewisse Metallsole (S. 134) zeigen ähnliche Wirkungen wie Enzyme u. können wie diese durch giftige Stoffe in ihrer Wirkung geschwächt, bzw. vernichtet werden.

Da Katalysatoren bei Gleichgewichtsreaktionen diese von links nach rechts ebenso beschleunigen, wie umgekehrt, so müssen sie auch imstande sein, Verb. aus den Stoffen aufzubauen, welche sie in diese Stoffe spalten, u. man muß also imstande sein, auf diese Art aus einfacheren Spaltlingen sehr komplizierte Verb. herzustellen, z. B. Di- u. Polysaccharide aus den Monosacchariden, Glykoside aus ihren Bestandteilen u. Eiweißstoffe aus deren bekannten Spaltlingen; dieses Problem ist bereits teilweise verwirklicht, denn wie man Maltose durch Hefeenzym in 2 Mol. Glykose spalten kann, so kann man ausgehennd von 2 Mol. Glykose mit Hefeenzym zu Isomaltose gelangen: $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightleftarrows 2\,C_6H_{12}O_6$, Amygdalin wird durch das Enzym Emulsin in Glykose, Benzaldehyd u. HCN gespalten: $C_{20}H_{27}NO_{11} + 2H_2O = 2\,C_6H_{12}O_6 + C_6H_5 - CHO + NCH$, u. umgekehrt hat man aus den Spaltlingen das Amygdalin durch gewisse Enzyme aufbauen können.

Zur Erklärung der Wirkung der posit. Katalysatoren nimmt man in manchen Fällen an, daß sie sich zuerst mit einem Bestandteil des einen Stoffes verbinden u. ihn dann an den anderen Stoff abgeben, also unbeständige Zwischenprodukte bilden.

Die Wirkung der meisten pos. Katalysatoren läßt sich mit der Wirkung frischen Öles auf ein Uhrwerk vergleichen, dessen Räderachsen sich infolge dickgewordenen alten Öles vorher mit großer Reibung, also sehr langsam bewegten.

Die Wirkung neg. Katalysatoren beruht vielleicht oft darauf, daß pos. Katalysatoren gebunden oder zerstört werden; die Wirkung der Enzyme hat noch keine Erklärung gefunden.

2. Umwandlung von chem. Energie in mech. Energie.

Die Änderungen der chem. Energie in mech. Energie treten in Form von Volumenergie auf; mit jedem chem. Vorgang ist eine Volumänderung verbunden, welche am größten bei Gasreaktionen ist, wobei das Gas durch Verschiebung des äußeren Drucks (Luftvolums) eine neg. oder pos. äußere Arbeit leistet; bei Reaktionen, an denen nur feste oder flüss. Stoffe teilnehmen, ist die Verschiebung des äußeren Druckes um die Volumdifferenz vor und nach der Reaktion so gering, daß diese äußere Arbeit hier nicht in Betracht kommt, hingegen sind die inneren mech. Arbeiten, welche dadurch bewirkt werden, daß die Affinitätsdrucke (S. 176) u. inneren Drucke (S. 109) um jene Volumdifferenz verschoben werden, oft außerordentlich groß.

Digitized by Google

Mit Kenntnis der Ausdehnung u. Kontraktion der Molekular- u. Atomvolume, sowie der Affinitäts- u. inneren Drucke wird daher dereinst eine genaue Berechnung der molekularen Gesamtarbeiten, sowie der atomaren Einzelarbeiten möglich sein. Vorläufig befindet sich die Bearbeitung dieses Gebietes noch im Anfangsstadium.

Das Atomvolum eines Elements in einer Verb. ist um so kleiner, je größer dessen Affinität zu den Atomen ist, mit welchen es unmittelbar verbunden ist; es äußert sich also die Affinität als ein mit deren Größe zunehmender Druck (Affinitätsdruck) und die Kontraktionen der Atome sind diesen Affinitätsdrucken proportional, so daß die Kenntnis der Kontraktionen der Atomvolume eines Elements zur Bestimmung von dessen Affinität genügen würde.

Da also für die Atome der Intensitätsfaktor, die Affinität, durch den Druck meßbar wird, welcher das Volum der elastischen Atome vermindert, so muß der Kapazitätsfaktor das Volum der Atome oder eine einfache Funktion derselben u. die chem. Energie der Atome daher das Produkt dieser beiden Faktoren sein (S. 157).

Thermochemie oder Beziehungen zwischen chem. Energie und therm. Energie.

1. Allgemeines.

Von allen Umwandlungen chem. Energie in andere Energien erfolgt die in Wärmeenergie am leichtesten; bei allen chem. Vorgängen tritt Entwicklung oder Absorption von Wärme (oft auch zugleich noch von anderen Energiearten begleitet) auf.

Die in Aufnahme u. Abgabe von Wärme bestehenden Energieänderungen geben wichtige Aufschlüsse über den Verlauf einer Reaktion, die Bildungsweise, Beständigkeit und Natur der entstehenden Verb.; es werden jedoch bei der chem. Verb. von Stoffen, welche die größten Affinitäten (S. 149) zueinander zeigen, keineswegs immer die größten Wärmemengen entbunden, sondern dieselben hängen außerdem von den Zustandsveränderungen der beteiligten Stoffe ab, so daß die entwickelte oder aufgenommene Wärmemenge nicht, wie man früher annahm, als Maß für die Affinität der dabei sich beteiligenden Stoffe dienen kann (S. 157).

Je nachdem bei einer chem. Reaktion Wärme entwickelt oder aufgenommen wird, bezeichnet man die Reaktion als exothermische oder endothermische; ebenso heißt eine Verb. exotherm oder endotherm, je nachdem bei ihrer Bild. Wärme frei oder gebunden wird.

Digitized by Google

Die einen chem. Vorgang begleitende Änderung des Wärmezustandes heißt Wärmetönung. Exothermische Vorgänge bezeichnet man daher auch als solche mit pos. Wärmetönung, endothermische als solche mit neg. Wärmetönung u. mißt dieselbe nach Wärmeeinheiten oder Kalorien, indem man zum Messen großer Wärmemengen die große Kalorie (Kilogrammkalorie = Cal.) annimmt, d. h. die Wärmemenge, welche 1 kg Wasser um 1^0 erwärmt, während zum Messen kleiner Wärmemengen die kleine Kalorie (Grammkalorie = cal.) dient, d. h. die Wärmemenge, welche 1 g Wasser um 1^0 erwärmt.

Die Wärmetönung berechnet man der leichten Vergleichbarkeit halber nicht auf Grammeinheiten, sondern stets auf Grammoleküle. Vorgänge, bei denen die Wärmetönung unendlich klein ist, heißen thermoneutrale.

Je nach der Art des Vorgangs, welcher die Wärmetönung veranlaßt, unterscheidet man Lösungs-, Verdünnungs-, Bildungs-, Zersetzungs-, Neutralisations- u. Verbrennungswärme, ferner Hydratationswärme (d. h. die bei der Verb. eines Stoffs mit einer bestimmten Anzahl von Wassermoleküle auftretende Wärmetönung) und Dissoziationswärme (d. h. die bei Spaltung eines gelösten Stoffs in seine Ionen auftretende Wärmetönung); die auf die Grammol. der untersuchten Stoffe berechnete Wärmetönung wird als molekulare Lösungs-, Bildungswärme usw. bezeichnet.

Zur Messung der Wärmetönung in Flüssigkeiten oder Lösungen dient das Mischungskalorimeter, ein Gefäß aus Metall oder Glas, in welchem die aufeinander einwirkenden Stoffe, deren Temp. vorher genau festgestellt wurde, gemischt werden; aus der entstehenden Temp.-Änderung der vorhandenen, genau gemessenen Wassermenge wird die Wärmemenge berechnet.

Zum Messen der Wärmetönung bei Verbrennungen dient das Verbrennungskalorimeter, welches aus einer verschließbaren Stahlkugel besteht (kalorimetrische Bombe), die innen mit Platin oder Emaille überzogen ist; in dieser wird der betr. Stoff in auf etwa 25 Atm. komprimiertem Sauerstoff mit Hilfe von einem durch Elekt. glühend gemachten Draht entzündet u. verbrannt; aus der Temp.-Erhöhung der die Stahlkugel umgebenden Wassermenge, welche sich in einem Mischungskalorimeter befindet, wird dann die entwickelte Wärmemenge berechnet.

Exothermische Verbindungen enthalten weniger Energie als ihre Komponenten, sind also bei gew. Temp. beständiger als diese, u. ihre Bild. verläuft, einmal eingeleitet, ohne weitere Wärme-(Energie-)zufuhr von außen (S. 153) je nach der entwickelten Wärmemenge mit größerer oder ge-

Digitized by Google

ringerer Geschwindigkeit, welche sich mitunter bis zur Explosion steigern kann (z. B. bei der Bild. von H_2O aus $H_2 + O$, von HCl aus $H + Cl$); ihre Zerlegung erfordert andauernde Zufuhr von Wärme (oder anderer Energie) u. ist also eine endothermische Reaktion, verläuft nur langsam, nie unter Explosion, und ist durch das entgegengesetzte Vereinigungsbestreben der Komponenten begrenzt, denn da diese Komponenten infolge von Wärmeaufnahme energiereicher sind, als die ursprüngliche Verb., können sie sich wieder in diese zurückbilden (s. Dissoziation, S. 180).

Endothermische Verbindungen enthalten mehr Energie als ihre Komponenten, können daher mehr oder minder leicht in diese zerfallen, u. ihre Bild. verläuft nur langsam u. unter andauernder Wärmezufuhr (oder anderer Energiezufuhr) von außen, wobei infolge der Temperaturerhöhung die Vereinigung durch das Zerfallbestreben der entstandenen Verb. oft nur teilweise stattfindet; ihre Zerlegung erfordert keine Zufuhr von Wärme (oder anderer Energie), sondern bedarf nur einer äußeren Anregung, um dann von selbst rasch und vollständig (oft so rasch, daß Explosion erfolgt, S. 183) unter Wärmeentwicklung zu verlaufen, und ist also eine exothermische Reaktion; die hierbei entstandenen Zersetzungsprodukte können sich nicht wieder verbinden, wenn die Temp. niedriger gemacht wird, denn dieselben sind infolge von Wärmeabgabe energieärmer als die ursprüngliche Verb.; hieraus erklärt sich die Existenz vieler nicht umkehrbarer Reaktionen (s. S. 162).

Chem. Gleichungen, welche auch die mit dem betr. Prozesse verbundenen Wärmetönungen angeben, heißen thermochemische Gleichungen.

Die Wärmetönung wird von der Temp. u. dem Aggregatzustand beeinflußt; man bezieht daher dieselben (die Kalorien S. 177) auf den Zustand, in welchem sich die reagierenden Stoffe bei 18° befinden u. fügt, wenn Temp. oder Aggregatzustand sich aus der Gleichung nicht eindeutig ergeben, einen Index zu derselben; z. B. besagen die Gleichungen $H_2O_{fl} = H_2O_{fe} + 1440$ cal. u. $H_2O_{gas} = H_2O_{fl} + 9670$ cal., daß die mol. Schmelzwärme des Wassers 1440, die Verdampfungswärme 9670 kleine Kalorien beträgt.

Kommt ein Stoff in viel Wasser gelöst zur Verwendung, so bezeichnet man dies durch aq. oder + aq. (= aqua); z. B. bedeutet HCl aq. + NaOH aq. = NaCl aq. + 13700 cal., daß die Reaktion in wäßriger Lös. erfolgte; die wäßrigen Lös. müssen bei diesen

Digitized by Google

Reaktionen so verdünnt sein, daß weiterer Wasserzusatz keine Wärmetönung hervorbringt.

Jede Verbindung hat eine bestimmte Bildungswärme, welche ihrer Zersetzungswärme gleich ist (Gesetz von LAVOISIER u. LAPLACE).

Z. B. wenn sich 2,02 g Wasserstoff u. 16 g Sauerstoff zu flüss. Wasser verbinden, so wird eine Wärmemenge von 68 Cal. entwickelt: $2H + O = H_2O + 68$ Cal, während 126,8 g Jod u. 1,01 g Wasserstoff sich unter Absorption einer Wärmemenge von 6 Cal. vereinigen: $J + H = HJ - 6$ Cal. Soll 1 Grammol. Wasser = 18 g in seine Elemente zerlegt werden, so muß ihm die entwichene Wärmemenge von 68 Cal. wieder zugeführt werden, welche in den freiwerdenden Elementen (bzw. Mol.) dann als chem. Energie enthalten ist: $H_2O = H_2 + O - 68$ Cal., während bei der Zerlegung von 1 Grammol. Jodwasserstoff = 127,8 g eine Wärmeentwicklung von 6 Cal. erfolgt: $HJ = H + J + 6$ Cal.

Die Wärmeentwicklung, welche einen chem. Vorgang begleitet, ist stets dieselbe, gleichviel ob der Vorgang mit einem Male oder durch Zwischenprozesse verläuft (Gesetz von HESS).

Z. B. werden bei der Lösung von 39 g Kalium in 36,4 g gelöster Chlorwasserstoffsäure 61,8 Cal. entwickelt, gleichviel ob der Prozeß auf einmal verläuft; $K + HCl = KCl + H + 61{,}8$ Cal. oder in zwei Reaktionen: $K + H_2O = KOH + H + 48{,}1$ Cal.; $KOH + HCl = KCl + H_2O + 13{,}7$ Cal.

Das Gesetz von HESS ist äußerst wichtig, da es in vielen Fällen gestattet, Wärmetönungen zu berechnen, welche auf direktem Wege nicht feststellbar sind; z. B. ist die Bildungswärme des Kohlenoxyds (CO) = 26,3 Cal. hergeleitet aus der Verbrennung von Kohlenstoff zu Kohlendioxyd: $C + 2O = CO_2 + 94{,}3$ Cal. u. aus der Verbrennung von Kohlenoxyd zu Kohlendioxyd: $CO + O = CO_2 + 68$ Cal., folglich 94,3 Cal. − 68 Cal. = 26,3 Cal.

Bei vielen chem. Vorgängen besteht das Bestreben zur Erzeugung desjenigen Stoffs, bei dessen Bildung die größte Wärmeentwicklung erfolgt (Prinzip der größten maximalen Arbeit, THOMSONS Regel, BERTHELOTS Prinzip, Principe du travail maximum).

Z. B. bildet sich in einem System von Kalium + Chlor + Brom nicht Bromkalium KBr, sondern Chlorkalium KCl, denn $K + Br = KBr + 90$ Cal.; $K + Cl = KCl + 106$ Cal.

Demzufolge tritt ein chem. Vorgang meistens um so leichter ein, je leichter die entstehenden Produkte Gelegenheit finden, eine zweite Reaktion einzugehen, da dann eine größere Wärmeentwicklung erfolgt; z. B. zersetzt Chlor das Wasser nur langsam: $H_2O + 2Cl = 2HCl + O + 10$ Cal.; kann aber der Sauerstoff sofort wieder eine chem. Wirkung ausüben (was z. B. bei Gegenwart von

Digitized by Google

Schwefeldioxyd SO_2 der Fall ist), so findet rasche Zersetzung des Wassers statt: $2H_2O + 2Cl + SO_2 = H_2SO_4 + 2HCl + 74$ Cal.

Das Prinzip der größten Arbeit hat nicht die allgemeine Gültigkeit, welche man demselben zuerst zugeschrieben hatte; es trifft namentlich bei Reaktionen zu, die unter gew. Temp.- u. Druckverhältnissen verlaufen u. bei solchen Stoffen, die gegen Temperaturerhöhung stabil sind; bei hohen Temp. gilt es nicht, es findet hier im Gegenteil, wie schon die vielen Dissoziationsvorgänge (s. unten) zeigen, meist Bildung endothermischer Verbindungen statt, hingegen nimmt seine Gültigkeit mit der Annäherung gegen den absoluten Nullpunkt immer mehr zu. (Siehe ferner S. 157.)

2. Umwandlung von therm. Energie in chem. Energie.

Dieselbe findet statt bei der Entstehung endothermischer Verbindungen u. bei der durch Wärmezufuhr erfolgenden Zerlegung exothermischer Verbindungen, welche ein Dissoziationsvorgang ist.

Dissoziation nennt man die durch gewisse Ursachen erfolgende Spaltung der Moleküle bestimmter Stoffe in einfachere Bestandteile, welche nur so lange andauert, als die spaltenden Ursachen wirksam sind, worauf sich die Spaltlinge wieder zu den ursprünglichen Stoffen vereinigen.

Man unterscheidet die durch Wärmezufuhr hervorgebrachte thermische Dissoz., kurzweg als Dissoz. bezeichnet, u. die beim Lösen der Elektrolyte eintretende elektrolytische Dissoziation (S. 138).

Die thermische Dissoziation tritt nicht plötzlich in der ganzen Menge des betr. Stoffs ein, sondern nur allmählich, indem sie mit steigender Temp. beständig zunimmt, u. ebenso verhält es sich mit der Wiedervereinigung der Spaltlinge bei abnehmender Temperatur.

Z. B. Wasserstoffgas u. Sauerstoffgas beginnen bei 200° sich zu Wasserdampf (H_2O) zu vereinigen, von 1200° an aber beginnt wieder ein Zerfall des Wassers in die beiden Elemente, bei 2500° ist schon die Hälfte des Wassers dissoziiert u. schließlich wird mit dem Ansteigen der Temp. alles Wasser zerlegt u. beide Elemente bestehen nebeneinander, wie unter 200°; mit sinkender Temp. findet wieder Wasserbildung statt: $H_2O \rightleftarrows 2H + O$ u. gegen 1200° haben sich die Elemente wieder vollständig verbunden.

Kristallisierte, wasserfreie Schwefelsäure (H_2SO_4) beginnt bei etwa 40° in Dämpfe von Schwefeltrioxyd (SO_3) u. in Wasser (H_2O) zu

Digitized by Google

zerfallen; dieser Zerfall wird bei 416° vollkommen; beim Abkühlen findet wieder allmählich die Vereinigung der Spaltlinge statt.

Die Dissoziationsvorgänge gehören also zur Klasse der umkehrbaren Reaktionen (S. 160) u. für jede bestimmte Temp. ist die Dissoziationsgröße eines Stoffs eine ganz bestimmte, so daß dann also ein bestimmter Gleichgewichtszustand zwischen dem noch vorhandenen, unzersetzten Stoff und seinen Spaltlingen vorhanden ist.

Wird ein mit Jodwasserstoffgas (HJ) gefülltes verschlossenes Gefäß auf 518° erhitzt, so werden 21 Proz. des Gases in H + J zerlegt; werden die ihren Atomgew. entspr. Gewichtsmengen H + J in einem verschlossenen Gefäße auf 515° erhitzt, so bleiben 21 Proz. des Gasgemisches unverbunden, während der Rest sich in HJ-Gas verwandelt hat: $2HJ \rightleftarrows 2H + 2J$.

Die Dissoziation ist außer von der Temp. auch vom Drucke abhängig, sobald, was meistens der Fall ist, dabei eine Volumvermehrung stattfindet; wird dann der Druck vermehrt, so nimmt die Dissoz. ab, wird der Druck verringert, so nimmt die Dissoz. zu (S. 164).

Für jeden best. Druck (Dissoziationsdruck, -spannung, -tension) ist bei best. Temp. die Dissoziationsgröße des betr. Stoffs eine ganz bestimmte, tritt also ein best. Gleichgewichtszustand ein.

Jodwasserstoffgas zerfällt bei entspr. starkem Erhitzen ohne Volumvermehrung vollkommen in seine Bestandteile: 2 HJ(2 Mol. = 4 Vol.) = 2 H(2 Vol.) + 2 J(2 Vol.); es wird daher beim Erhitzen desselben auf 518° (s. oben) unter vermehrtem oder vermindertem Drucke sein Zerfall auch stets nur 21 Proz. betragen.

Baryumsuperoxyd zerfällt bei 700° u. gleichzeitigem geringem Drucke vollkommen in Baryumoxyd + Sauerstoff: $BaO_2 = BaO + O$, wobei also eine Volumvermehrung erfolgt; bei derselben Temp. vereinigt sich aber bei genügend starkem Drucke das Baryumoxyd mit dem Sauerstoff vollkommen wieder zu Baryumsuperoxyd.

Die Dissoz. gasförmiger Verb. kann auch bei konstant gehaltenem Volum verringert werden, wenn man der betr. Verb. eines seiner gasförmigen Spaltungsprodukte beimischt, da hierdurch der Gleichgewichtszusand zwischen der noch unzersetzt vorhandenen Verb. u. ihren Spaltungsprodukten verschoben wird.

Fügt man zu HJ-Gas einen seiner Komponenten, bzw. nimmt man dessen Erhitzung in einer H- oder J-Atm. vor, so wird die Dissoz. des HJ entspr. der Menge des Zusatzes vermindert (s. S. 142).

Abnorme (d. h. scheinbar dem Avogadroschen Gesetze widersprechende) Gasdichten, welche

Digitized by Google

manche Stoffe zeigen, indem sie im Gaszustande ein kleineres spezif. Gewicht (= Gasdichte S. 110) haben, als dem auf anderem Wege festgestellten Molekulargew. entspricht, beruhen auf Dissoziationsvorgängen; solche Stoffe zerfallen beim Vergasen mehr oder minder vollständig in einfachere Mol. oder sogar in Atome, wodurch (in einem von dem GAY-LUSSAC-DALTONschen Gesetze abweichenden Verhältnis, S. 137) bei gleichbleibendem Druck das Vol. vermehrt u. folglich das spez. Gew. verringert wird, oder bei gleichbleibendem Vol. der Druck auf die umschließenden Wände vermehrt wird.

Z. B. ist die Gasdichte des Jods bei 600° = 254, entspr. der Molekulargröße J_2 = 254; über 600° nimmt sie allmählich ab u. beträgt bei 1500° nur noch die Hälfte u. bleibt dann konstant; es erklärt sich dies durch den allmählichen Zerfall der Jodmoleküle J_2 in die freien Atome J + J.

Die Gasdichte des Schwefels bei 190—300° beträgt 256, bei 500° 192, wird aber bei 1000° konstant u. beträgt dann 64; da das At.-Gew. des Schwefels 32 ist, so ergibt sich für 190—300° das Mol.-Gew. 256 und besteht daher dann das Mol. aus 8 Atomen, bei 500° das Mol.-Gew. 192 u. besteht dann das Mol. aus 6 Atomen, während bei 1000° sich das Mol.-Gew. 64 ergibt und dann das Molekül aus 2 Atomen besteht.

Die Zunahme der Atome im Mol. gewisser Elementargase bei abnehmender Temp. läßt es wahrscheinlich erscheinen, daß manche Elemente auch im flüssigen oder festen Zustande mehr Atome im Molekül enthalten, als im gasförmigen.

Aus der abnormen Änderung des Volumens bzw. des spezifischen Gewichtes (der Gasdichte), eines vergasten Stoffs kann man anderseits den jeweiligen Grad seiner Dissoziation berechnen.

Z. B. ist das spez. Gew. (S. 110) des vergasten Chlorammoniums (NH_4Cl) nicht seinem Mol.-Gew. entsprechend = 53,4, sondern nur = 26,7, also hat vollständige Dissoz. des Mol. NH_4Cl (= 2 Vol.) in je ein Mol. NH_3 (= 2 Vol.) und 1 Mol. HCl. (= 2 Vol.) stattgefunden, u. daher auch Verdoppelung des Volums u. dementspr. Verringerung des spez. Gew. auf die Hälfte des dem Mol. NH_4Cl zukommenden.

Zur Erklärung der Dissoziation nimmt man an, daß nicht nur die Mol. Bewegungen ausführen (S. 17), sondern auch die Atome innerhalb der Mol.; durch die Wärmezufuhr wird die Bewegung beider vermehrt und schließlich werden die Atomschwingungen so heftig, daß die Atome aus ihrer gegenseitigen Anziehungssphäre herauskommen u. daher das Mol. in seine Atome zerfällt; ferner haben bei einer gegebenen Temp., infolge der unregelmäßigen Zusammenstöße, nicht alle Mol. dieselbe Geschwindigkeit; die schneller sich bewegenden sind wärmer, die langsamer

Digitized by Google

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

sich bewegenden kälter, weshalb die Dissoz. eine allmähliche u. mit der Temp. steigende ist, da der Zersetzung nur die höher erwärmten Mol. unterliegen, deren Zahl mit der Temp. zunimmt.

Beschleunigung chemischer Vorgänge durch Wärme, s. Mechanochemie, S. 173.

Verschiebung des Gleichgewichtszustandes durch Wärme, s. Mechanochemie, S. 164.

3. Umwandlung von chem. Energie in therm. Energie.

Dieselbe findet statt bei der Entstehung exothermischer Verbindungen und bei dem Zerfall endothermischer Verb.; häufig geht dabei ein Teil der entstandenen Wärmeenergie in strahlende Energie über (s. diese).

Die Wärmeentwicklung bei der Entstehung exothermischer Verb. und bei der Zersetzung endothermischer Verb. kann zuweilen mit großer Geschwindigkeit u. unter großer Druckentwicklung (infolge der Ausdehnung vorhandener oder bei der Reaktion entstehender Gase durch die Wärme) stattfinden, was man als Explosion bezeichnet.

Die mech. Wirkungen einer Explosion sind am kräftigsten, wenn sie durch Zerfall eines festen oder flüssigen Stoffs entstehen, da in diesem Falle die entstehenden Gase im Verhältnis zu dem explodierenden Stoff einen viel größeren Raum einnehmen, als wenn derselbe schon vor der Explosion gasförmig war (Chlorstickstoff, Schießpulver, Glycerin- u. Zellulosenitrate).

Die Entstehung exothermischer und die Zersetzung endothermischer Verb. bedarf, wenn der chem. Vorgang einmal von einem Punkte aus eingeleitet ist, keiner weiteren Wärmezufuhr (oder der anderer Energie), falls die dann durch den chem. Vorgang entstehende Wärme genügt, um auch die benachbarten Teile bis auf den die Reaktion beschleunigenden (oft bis zur Entzündung führenden) Wärmegrad zu erhitzen; wird aber die zuerst entwickelte Wärme durch Strahlung oder Leitung rascher entfernt, als sie sich auf die benachbarten Teile fortpflanzen kann, so hört der chem. Vorgang scheinbar auf, indem die Reaktionsgeschwindigkeit eine minimale Größe annimmt (S. 170).

Exothermische Verb. sind meistens stabil gegen Erhitzung, Stoß usw., u. diese Stabilität nimmt zu, je nachdem die Bildungswärme größer ist. Wasserdampf und Chlorwasserstoffgas, deren Bildungswärme + 68 Kal. u. + 22 Kal. beträgt, werden nur bei sehr hoher Temperatur vollkommen zerlegt und von Druck, Stoß usw. gar nicht beeinflußt.

Digitized by Google

Endothermische Verb. sind meistens labil gegen Druck, Stoß usw., so daß sie leicht explodieren können; Chlorstickstoff, dessen Bildungswärme – 38 Cal. beträgt, zerfällt bei der geringsten Anregung in Chlor u. Stickstoff; viele endothermische Verb. verhalten sich dennoch in vielen Fällen stabil; so z. B. Acetylengas, das, obgleich es eine Bildungswärme von – 58 Cal. hat, dennoch manchen Manipulationen ausgesetzt werden kann, ohne zu zerfallen; jedoch hat man für solche Verb. nachgewiesen, daß sie labil werden, wenn sie der gemeinsamen Wirkung eines plötzlichen großen Druckes und hoher Temp. ausgesetzt werden.

Elektrochemie oder Beziehungen zwischen elekt. Energie und chem. Energie.

1. Allgemeines.

Die Elektrochemie ist ein wichtiges Hilfsmittel für ein tieferes Eindringen in die fundamentalsten Fragen der allgemeinen Chemie geworden; die Messung von elektromotorischen Kräften ist das sicherste, in vielen Fällen das einzige Mittel zur Ermittlung der chem. Kraft (Affinität S. 8), mit der Reaktionen vor sich gehen; die Messungen der Leitfähigkeit gelöster Elektrolyte geben ein Bild von dem Zustand u. dem chem. Verhalten der Lös. u. führen zu einer der fruchtbarsten chem. Theorien der Neuzeit, der elektrol. Dissoziationstheorie. Nicht minder wichtig ist die Elektrochemie für die praktische Chemie geworden; abgesehen davon, daß viele Stoffe, die auf chem. Wege gar nicht oder nur schwierig, d. h. mit viel Zeit- u. Energieverlust herzustellen waren, mit Hilfe der Elekt. leicht erzeugt werden, wie die Alkalimetalle, Aluminium, Magnesium, Calciumkarbid usw., liefert die Elektrochemie auch ein fast vollkommenes Mittel zur Ausnutzung der ungeheuren Kräfte der Wasserkräfte für chem. Zwecke, sowie zur Aufstapelung und Verschickung dieser von der Sonne gelieferten Energiemengen; schließlich liefert die Elektrochemie manche chem. Verbindungen auf reinlicherem, kürzerem und daher billigerem Wege als die alten rein chemischen Methoden.

Die Umwandlung der elekt. Energie (S. 154) in eine andere Energie ist Folge einer elekt. Entladung, d. h. des Ausgleichs einer elekt. Spannung; je nach ihrem physik. Verhalten gegenüber einem solchen elekt. Spannungsunterschied teilt man die Stoffe ein in Leiter u. Nichtleiter.

Digitized by Google

Leiter bewirken einen fast augenblicklichen Ausgleich einer elekt. Spannung; wird diese stets von neuem erzeugt (Dynamomaschine, galvanische Kette, Thermoelement), so entsteht ein dauernder elekt. Strom, dessen Stärke (I) im geraden Verhältnis zur erzeugenden Spannung (= Potential oder elektromotorischen Kraft E) u. im umgekehrten zum elekt. Widerstande des Leiters (W) steht (Ohmsches Gesetz $I = E/W$); leistet die elekt. Energie keine Arbeit, so geht sie in Wärme über u. erwärmt den Leiter (Joulesche Wärme).

Leiter erster Klasse sind solche, welche infolge des Durchgangs des elekt. Stroms keine Veränderung erleiden; hierher gehören die Metalle, ferner Selen, Kohle u. sehr verdünnte, namentlich heiße Gase flüchtiger Elemente.

Leiter zweiter Klasse oder Elektrolyte leiten den Strom nur, wenn sie geschmolzen oder gelöst, also mehr oder minder vollkommen in ihre Ionen dissoziiert sind (S. 138), wobei sie eine Änderung in Form der Trennung ihrer Ionen erleiden; hierher gehören die Säuren, Basen u. Salze.

Proportional mit der Dissoz. der Elektrolyte in ihre Ionen wächst die molekulare Leitfähigkeit der betr. Lös. (s. S. 138). Man bezieht die Leitfähigkeit einer Lös. auf die Leitfähigkeit eines Würfels derselben von 1 cm Kantenlänge; die so gefundene Größe multipliziert mit dem Atomgew. des betr. Elektrolyten u. dividiert durch dessen jeweilige Konz. heißt molekulare Leitfähigkeit; dieselbe nimmt zu mit wachsender Verdünnung u. erreicht schließlich einen Höchstwert (S. 141).

Nichtleiter (Isolatoren oder Dielektrika) leiten den elekt. Strom nicht; hierher gehören die Nichtmetalle, außer Selen u. Kohle, ferner alle festen, flüss., gelösten oder gasförmigen Stoffe mit Ausnahme der Säuren, Basen u. Salze.

Auch die direkte Umwandlung elekt. Energie in Wärmeenergie ist für die Chemie von größter Bedeutung, indem so die Erzeugung von solchen hohen Temp. (bis 3000°) möglich wird, wie sie auf chem. Wege (durch Verbrennung) nicht erreicht werden; infolge dieser hohen Temp. lassen sich viele chem. Vorgänge in elekt. Öfen ausführen, welche früher nur schwierig oder gar nicht erreichbar waren, z. B. die Darst. von Calciumkarbid u. anderen Karbiden, von Phosphor usw., aber auch für chem. Vorgänge bei niedrigerer Temp. findet schon vielfach der elekt. Ofen Verwendung (z. B. für die Reduktion von Metalloxyden durch Kohle).

Digitized by Google

Der elekt. Ofen für Laboratoriumszwecke besteht aus zwei aufeinander passenden Blöcken von gebranntem Kalk (CaO); der untere Block hat eine Vertiefung zur Aufnahme der zu erhitzenden Stoffe u. am Rande eine Rinne, in welche die Kohlenspitzen zur Erzeugung eines elekt. Flammenbogens gelegt werden, worauf der Ofen durch den oberen Block verschlossen wird, der eine konkave Höhlung besitzt, durch welche die Hitze des elekt. Flammenbogens in die Vertiefung geworfen wird, ohne daß dabei eine zersetzende Wirkung durch die Elektrizität selbst erfolgen kann.

Die chem. Wirkungen des elekt. Flammenbogens u. der Funkenentladung des Wechselstroms auf Dielektrika sind allem Anschein nach ebenfalls nur Wirkungen der Wärme, hingegen ist die bei der dunklen elekt. Entladung im Dielektrikum auftretende chem. Wirkung, ebenso wie die der Einwirkung des elekt. Stroms auf Elektrolyte auf Umwandlung elekt. in chem. Energie zurückzuführen.

2. Umwandlung von elekt. Energie in chem. Energie.

a. Umwandlung im Dielektrikum.

Die sogenannte dunkle elekt. Entladung (wohl richtiger Glimmlichtentladung genannt) ist Folge des Auftretens schnell ihr Zeichen wechselnder elekt. Spannungen im Dielektrikum.

Zwei entgegengesetzt elekt. geladene Stoffe ziehen sich gegenseitig an u. zwar ist für die Größe der Anziehung außer der elekt. Ladung u. gegenseitigen Entfernung der Stoffe die Natur des Mediums zwischen den Stoffen maßgebend; die Anziehung ist am größten, wenn sich die elekt. geladenen Stoffe im Vakuum befinden, also nur durch Äthermaterie getrennt sind, und wird um so kleiner, je mehr Mol. von nichleitenden Stoffen in diese eingelagert werden, oder wie man sagt „je größer die Dichte des Dielektrikums ist".

Ist die gegenseitige elekt. Anziehung der Stoffe im Äthermedium (Vakuum) = a, die verringerte Anziehung in einem Dielektrikum = D, so heißt das Verhältnis a/D die Dielektrizitätskonstante = DC; im Vakuum ist $DC = 1$, in Wasser = 80, in Gasen wenig über 1, in festen u. flüss. Stoffen geht dieselbe vielfach der Dichte derselben parallel.

Befinden sich im Dielektrikum Stoffe, die chem. Affinität zueinander haben, welche aber infolge des zu großen gegenseitigen chem. Widerstandes nicht zur Geltung kommen kann, so erfolgt der chem. Vorgang dann häufig unter dem Einfluß der elekt. Wellen der dunklen elekt. Entladung, die ähnlich den Lichtwellen (s. Photochemie) die Eigensch. haben, den chem. Widerstand zu verringern.

Digitized by Google

Hierher gehörende Vorgänge sind die Bildung von Ozon aus Sauerstoff, von Stickstoffoxyden aus Luft und zahlreiche Synthesen, welche namentlich an Vorgänge beim Assimilationsprozeß in den Pflanzen erinnern, z. B. die Bildung von Ameisensäure u. Sauerstoff aus $CO_2 + H_2O$, von Ameisensäure aus $CO + H_2O$, von Formaldehyd aus $CO + H_2$. Auch zersetzend wirkt die dunkle elekt. Entladung; Ammoniak zerfällt fast vollkommen in $N + H_3$, Schwefelkohlenstoff in $C + S_2$, Alkohol in $2C_2H_6 + O_2$, woraus sich ergibt, daß das Mol. gegenüber elekt. Schwingungen nicht an demselben Orte seine schwächste Stelle hat, wie gegenüber chem. Wirkungen.

In verd. Gasen tritt die elekt. Entladung leichter u. unter stärkerer Lichterscheinung ein, während bei äußerster Verdünnung in der Röhre ein dunkler Raum entsteht u. Kathoden-, Kanal- u. Röntgenstrahlen auftreten, welche gleichfalls chemische Vorgänge hervorrufen können (s. Radiochemie).

Der elekt. Flammenbogen ist die Folge einer Wechsel- oder Gleichstromentladung durch das Dielektrikum, u. die chem. Vorgänge, welche in letzterem stattfinden, sind meist der Temp., die so hoch ist, wie sie bei chem. Vorgängen nicht erreicht wird, zuzuschreiben.

Ist das Dielektrikum Wasserstoff u. die Elektroden Kohle, so entsteht Acetylen neben Methan u. Äthan, ist das Dielektrikum Luft und wird der elekt. Flammenbogen durch Magnete zu einer großen Flammenscheibe ausgebreitet, so entsteht NO_2 (Darst. von Salpetersäure im großen aus Luft), ist das Dielektrikum Wasser u. die Elektroden Metalle, so zerstäubt die Kathode u. es bleiben die Metallteilchen im Wasser kolloidal gelöst, wobei sie ihre elekt. Ladung behalten, während sich das Wasser elektroneg. ladet (Darst. kolloidaler, in Wasser löslicher Metalle, S. 133).

b. Umwandlung im Elektrolyten.

Am wichtigsten und besten bekannt sind die chem. Vorgänge, welche erfolgen, wenn ein elekt. Strom durch einen Leiter zweiter Klasse, einen Elektrolyten, hindurchgeht u. die unter der Bezeichnung Elektrolyse (*λύειν*, lösen) zusammengefaßt werden.

Zur Erzeugung chem. Vorgänge läßt man den elekt. Strom durch zwei entfernt voneinander in den Elektrolyten tauchende, aus Leitern erster Klasse (Metall oder Kohle) bestehende, in den gelösten oder geschmolzenen Elektrolyten eintauchende Flächen gehen, worauf an diesen Flächen, den Elektroden (*ὁδός*, Weg), die Elektrolyse stattfindet.

Digitized by Google

Anode (*ἀν'*, hin, also hinführender Weg) heißt die Elektrode, durch welche die pos. Elekt. eintritt, Kathode (*κατ'*, weg, also wegführender Weg) die Elektrode, durch welche die neg. Elekt. eintritt, u. dementspr. heißen die an der Anode sich abscheidenden Ionen Anionen, die an der Kathode sich abscheidenden Ionen Kationen (S. 140).

Elektrolyse tritt nur auf, wenn der Elektrolyt geschmolzen oder gelöst, also mehr oder minder vollkommen in seine Ionen zerfallen ist; dieselbe beruht also nicht auf einer Zersetzung des Elektrolyten, sondern nur auf einer räumlichen Trennung der schon vorhandenen Anionen u. Kationen u. Wanderung derselben nach den Elektroden (S. 138).

Daß der elekt. Strom nicht die Ursache der Spaltung der Elektrolyte in Anionen u. Kationen sein kann, ergibt sich daraus, daß reine Elektrolyte u. reines Wasser, die beide nicht dissoziiert sind, auch den elekt. Strom nicht leiten, dies aber erfolgt, wenn man beide ineinander löst, wodurch Dissoz. stattfindet (S. 142); ferner daraus, daß schon die geringste elekt. Kraft einen Strom in dem Elektrolyten erzeugt; hingen die Ionen desselben mit einer bestimmten chem. Kraft noch als Mol. zusammen, so könnte erst dann ein Stromdurchgang durch den Elektrolyten erfolgen, wenn die elekt. Kraft größer wäre als die chem. Kraft u. es müßten dann plötzlich sehr viele Mol. auf einmal auftreten, u. zwar nicht nur an den entfernt voneinander gelegenen Elektroden (an denen sich doch nur versch. Mol. befinden können), sondern durch den ganzen Elektrolyten; ferner müßten zur Zerlegung verschiedenartiger Mol., deren Atome die gleiche Wertigkeitssumme aufweisen, verschieden große Elektrizitätsmengen nötig sein, da doch zur Spaltung versch. chem. Verb. versch. große Energiemengen nötig sind, während bei solchen Mol. die zur Spaltung nötige Elektrizitätsmenge nur von der Wertigkeit der das Mol. bildenden Ionen abhängt, also z. B. $K_2''SO_4''$, $Mg''SO_4''$, $Cu''Cl_2''$, $Na_2''B_4O_7''$, gleiche Elektrizitätsmengen zur Spaltung erfordern (s. Faradays Gesetz).

Die Ursache der Wanderung der Ionen nach den Elektroden muß in einer elekt. Ladung der Ionen gesucht werden, infolge deren die Ionen von den Elektroden angezogen werden u. man muß daher annehmen, daß die an der Kathode, also am neg. Pol sich abscheidenden Kationen mit pos. Elekt., die an der Anode, also am pos. Pol sich abscheidenden Anionen mit neg. Elekt. geladen sind, eine Annahme, die auch für das abweichende chem. Verhalten der Ionen im Gegensatz zu den ihnen gleichartigen Atomen, bzw. Atomgruppen oder Mol., notwendig ist (S. 141).

Die elekt. Ladung der Ionen läßt sich zwar nicht

Digitized by Google

direkt nachweisen, denn es können sich nur gleich große Elektrizitätsmengen besitzende pos. u. neg. Ionen gleichzeitig bilden, da es ein Grundgesetz der Elektrik ist, daß aus einem ursprünglich elekt. neutralen Stoff nur gleiche Mengen der beiden entgegengesetzten Elekt. entstehen können, also z. B. bei der elektrol. Dissoz. von $BaCl_2$ das Baryumion dieselbe Menge pos. Elekt. enthalten muß wie die beiden Chlorionen zusammen neg. Elekt.; es bestätigen aber auch noch folgende Erscheinungen die Annahme der elekt. Ladung der Ionen:

Auch die Existenzfähigkeit der Ionen, bzw. das versch. Verhalten derselben in wäss. Lös., ist, im Vergleich zu den ihnen entspr. freien Mol. der Stoffe, wie schon S. 141 gezeigt wurde, nur durch die Annahme einer elekt. Ladung der Ionen befriedigend zu erklären; wäre ferner eine elekt. Ladung der Ionen nicht schon vor Beginn der Elektrolyse vorhanden, so wäre es sehr unwahrscheinlich, daß eine Ionenart stets nur pos., die andere nur neg. induziert wird, sowie daß die einem Ion induzierte Elektrizitätsmenge stets dieselbe u. unabhängig von der Anzahl der vorhandenen Ionen ist (s. Faradays Gesetz) u. schließlich, daß die noch vorhandenen nicht dissoziierten Mol. keiner Induktion unterworfen sind.

Die Ursache der elekt. Ladung der Ionen bei ihrer Bildung infolge von Dissoziationsvorgängen ist noch nicht genügend bekannt. In solchen Fällen, wo eine Wärmebindung bei der Dissoz. stattfindet, ist die Verwandlung therm. Energie in elekt. Energie anzunehmen (S. 139); auch auf dem Gebiete der strahlenden Energie sind Beziehungen zur elekt. Energie vorhanden, von denen man eine Lös. des Problems der Ionenladung erhoffen kann; z. B. laden sich Metalle im ultravioletten Lichte pos. elekt., Selen u. Phosphor gehen beim Belichten in Elekt. leitende Modif. über, Chlorsilber geht in leitendes Silbersubchlorid, Silberoxyd in leitendes Silber, Bleioxyd in leitendes Bleisuperoxyd über usw.

Bei jeder Elektrolyse einer Säure oder Base oder eines Salzes tritt der auf dem Wege der Salzbildung ersetzbare Wasserstoff der Säure oder das in der Base oder in dem Salz enthaltene Metall an der Kathode als Kation, der Rest des Mol. der Säure, Base oder des Salzes an der Anode als Anion auf; da die Ionen an den Elektroden ihre Elekt. abgaben, können sie nicht mehr als Ionen existieren u. daher wieder chem. Energie äußern; die chem. Vorgänge an den Elektroden beruhen darauf, daß die aus den elementaren Ionen entstehenden Atome sich zu ihren Mol. vereinigen, bzw. in diese übergehen, z. B. $Cu'' + Cl' + Cl' = Cu + Cl_2$, oder daß die Atome, ebenso wie die den zusammengesetzten Ionen entspr. entladenen Atomgruppen (welche nur als Ionen frei existieren konnten) sich mit noch vorhandenen, unzersetzten Mol. oder mit dem Wasser (bzw. dem dissoziierenden

Digitized by Google

Lösungsmittel) oder mit dem Metall der Elektroden zu neuen Mol. vereinigen.

Man erhält daher in den meisten Fällen nicht die den Ionen entspr. Elemente oder Verb. an den Elektroden, sondern infolge der vorerwähnten, nun erfolgenden chem. Umsetzungen, welche man als sekundäre chem. Prozesse bezeichnet, neue Verbindungen.

Solche sekundäre Prozesse erzeugten z. B. den Irrtum, daß mit Schwefelsäure versetztes Wasser bei der Elektrolyse zerlegt würde, weil sich an der Kathode Wasserstoff, an der Anode Sauerstoff entwickelt; allein reines Wasser leitet den elekt. Strom gar nicht, sondern erst wenn es Salze, Basen oder Säuren enthält; diese werden dann zersetzt und ihre Ionen wirken weiterhin zersetzend auf das Wasser; z. B. Schwefelsäure, H_2SO_4, zerfällt bei der Elektrolyose in $H_2 + SO_4$; das Anion SO_4 kann aber an der Anode frei nicht bestehen, sondern bildet sofort wieder Schwefelsäure, indem es dem Wasser die hierzu nötige Menge Wasserstoff entzieht: $2SO_4'' + 2HOH = H_2SO_4 + O_2$; im Wasser gelöstes Kaliumsulfat, K_2SO_4, zerfällt bei der Elektrolyse in das Kation Kalium, welches an der Kathode als unelektrisches Mol. Wasser sofort zersetzt: $2K_2 + 2HOH = 2KOH + H_2$ u. in das Anion SO_4, welches an der Anode ebenfalls Wasser zersetzt (Prozeß s. oben); es rührt also der aus Wasser durch Elektrolyse abgeschiedene Sauerstoff u. Waserstoff nur indirekt vom Wasser her (s. ferner Elektroaffinität).

Die Leitung des elekt. Stromes in einem Elektrolyten beruht darauf, daß die im Elektrolyten durch Dissoz. entstandenen (u. dabei aus noch nicht genau bekannten Gründen elekt. geladenen) Ionen von den entgegengesetzt elekt. geladenen Elektroden angezogen werden u. an diese ihre Elekt. abgeben, worauf sie als unelekt. Atome oder Atomgruppen chem. Wirkung äußern (S. 189).

Die Größe der Ionenladungen erfährt man, indem man die durch einen bestimmten Strom in bestimmter Zeit elekt. entladenen Ionen bestimmt.

Gleiche Elektrizitätsmengen (gemessen in Ampère-Sekunden = Coulombs) scheiden in gleicher Zeit an den beiden Elektroden aus geschmolzenen oder gelösten Elektrolyten die Ionen im Verhältnis von deren Äquivalentgew. ab (Faradays Gesetz).

Geht gleichzeitig derselbe elekt. Strom durch mehrere Elektrolyte, so stehen auch hier die ausgeschiedenen Bestandteile in dem Verhältnis ihrer Äquivalentgew. (S. 45); z. B. werden aus $AgNO_3$, $CuCl_2$, $FeCl_3$, $SnBr_4$ gleichzeitig

Digitized by Google

$Ag/1 = 107{,}9$, $Cu/2 = 63{,}6/2$, $Fe/3 = 55{,}9/3$, $Sn/4 = 119/4$ Gewichtsteile der betr. Metalle ausgeschieden.

Die Äquivalentgew. der elementaren Ionen sind, wie die der Atome (S. 45), die Mengen der Atomgew., welche je einer Wertigkeit der Atome entsprechen, d. h. die Äquivalentgew. einwertiger Atome sind gleich deren Atomgew., bei mehrwertigen Atomen sind sie Bruchteile der Atomgew., z. B. ist das Äquivalentgew. des einwert. Na = 23/1, des zweiwert. Kupfers = 63,6/2 usw.; dabei ist zu berücksichtigen, daß die Äquivalentgew. für viele Elemente wechselnd sind, je nach der Wertigkeit, welche die Elemente in den betr. Verbindungen besitzen (S. 45), z. B. ist im Kuprochlorid CuCl das Kupfer einwert., also werden aus ihm 63,6/1 Kupfer u. 35,4/1 Chlor abgeschieden, aus Kuprichlorid $CuCl_2$ hingegen, in dem das Kupfer zweiwert. ist, = 63,6/2 Kupfer u. 70,8/2 Chlor; aus Stannochlorid $SnCl_2$ werden 118,5/2 Zinn u. 70,8/2 Chlor, aus Stannichlorid $SnCl_4$, 118,5/4 Zinn u. 141,6/4 Chlor abgeschieden.

Die Äquivalentgew. der zusammengesetzten Ionen sind, wie die der Verb. u. Atome, die Gewichtsmengen, welche gleichwertig sind einem Atom Wasserstoff; z. B. ist das Äquivalentgew. von HNO_3 = einem Ion $NO_3' = 61/1$, von H_2SO_4 = einem Ion $SO_4'' = 96/2$ usw.; das Äquivalentgew. eines Ions ist also gleich seinem Atomgew., bzw. der Summe seiner Atomgew., dividiert durch seine Wertigkeit.

Die rein rechnerisch betrachtete Abscheidung der Ionen nach ihren Äquivalentgew. steht zur Atomtheorie in keinem Widerspruch, denn das Faradaysche Gesetz betrachtet die gleichzeitig nicht nur aus einer, sondern auch aus versch. Verb. abgeschiedenen Äquivalentgew. der Ionen, während bei der Elektrolyse sich die Bestandteile eines Mol. nach der Theorie nur als Ionen (als elekt. Atome oder Atomkomplexe), nicht als Bruchteile derselben abscheiden können, was auch der Wirklichkeit entspricht; z. B. zerfällt H_2O gleichzeitig in $2H^{\cdot} + O''$, Na_2SO_4 gleichzeitig in $2Na^{\cdot} + SO_4''$, $FeCl_3$ gleichzeitig in $Fe''' + 3\,Cl'$ usw., aber für die Zeiteinheit berechnet, ist der Zerfall so, daß auf 1 $H^{\cdot}$-Ion ein Ion $Na^{\cdot}/1 = 23$, ein Ion $O''/2 = 16/2$, ein Ion $SO_4''/2 = 96/2$, ein Ion $F'/2 = 55{,}9/2$, ein Ion $Fe'''/3 = 55{,}9/3$ kommt usw.

Die Elektrizitätsmenge, welche durch die Elektroden dem Elektrolyten zugeführt werden muß, um ein Grammäquivalent eines Ions elekt. zu entladen, beträgt 96540 Coulombs (eine Größe, die Faraday zu Ehren mit F bezeichnet wird) u. dementspr. müssen zur Abscheidung eines Ions als unelekt. Mol. demselben durch die entspr. Elektrode so viele F zugeführt werden, als das Ion Wertigkeiten besitzt.

Z. B. läßt man einen elekt. Strom von der Stärke eines Ampère durch eine Lös. von Silbernitrat gehen, so werden an der Kathode in einer Sekunde 0,001118 Silber abgeschieden, so daß

Digitized by Google

zur Abscheidung von einem Grammäquivalent Silber (welches, da Silber einwertig ist, dessen Atomgewicht 107,94 entspricht) 107,94/0,001118 = 96540 Coulombs = 1 F nötig sind, u. die gleiche Elektrizitätsmenge ist notwendig, um an der Anode 1 Grammäquivalent NO_3' aus dem Silbernitrat abzuscheiden; 1 Mol. Silbernitrat erfordert also zur Abscheidung seines Kations $Ag^{\cdot}$ u. seines Anions NO_3' 96540 Coulombs pos. u. ebensoviel neg. Elektrizität, während zur Zersetzung von $CuCl_2$ in $Cu^{\cdot\cdot} + 2Cl'$ je 2 F, für $SnCl_4$ in $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 4Cl'$ je 4 F nötig sind.

Man kann daher die Elektrizitätsmenge eines Stroms in Coulombs messen, indem man die in einer bestimmten Zeit aus einem gelösten Silbersalz abgeschiedenen Gewichtsmengen von Silber oder aus Wasser abgeschiedenen Kubikzentimeter von Knallgas ($H_2 + O$) bestimmt (Prinzip des Voltameters); 1 Coulomb scheidet in der Minute ab 67,1 Millig. Silber (60 × 0,001118) oder 10,4 ccm Knallgas, diese auf 0° u. 760 mm Druck berechnet.

Die Elektrizitätsmenge, mit welcher ein Ion geladen ist, entspricht also dem Produkt aus seiner Wertigkeit × 96540 Coulombs u. jedes Ion gibt an der betr. Elektrode diese Elektrizitätsmenge ab.

Während in bezug auf den osmot. Druck jedes Ion den Wert von einem Mol. hat, sind die Ionen in bezug auf ihre elekt. Ladung verschiedenwertig; da die elektrochem. Wertigkeit der chem. Wertigkeit entspricht, liegt die Annahme von engen Beziehungen zwischen beiden nahe; man bezeichnet die Anzahl von F, mit denen die Anionen geladen (also deren Wertigkeit, S. 140), mit Strichen, bei den Kationen mit Punkten hinter deren Symbol, z. B. $Na^{\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$, $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$, Cl', NO_3', SO_4'', H_2PO_4', HPO_4'', PO_4''' usw.

Da es ausschließlich die freien Ionen sind, welche die Leitung des elekt. Stromes vorstellen, so muß mit der Zunahme der Ionen, also mit der durch Verdünnung der Lös. zunehmenden Dissoz., die molekulare elekt. Leitfähigkeit (entspr. dem osmotischen Druck usw., s. S. 138) bis zu einem Grenzwert (bis zur vollständig erfolgten Diss.) zunehmen u. man kann daher die Zunahme der Dissoz. aus der Zunahme der elekt. Leitfähigkeit des betr. Elektrolyten bestimmen, d. h. der Dissoziationsgrad eines Elektrolyten bei einer bestimmten Verdünnung ist der Quotient aus der bei dieser Verdünnung bestimmten Leitfähigkeit des Elektrolyten u. der Leitfähigkeit desselben bei unendlicher Verdünnung (also bei vollkommener Dissoz.).

Die äquivalente Leitfähigkeit von neutralen Salzen zeigt

Digitized by Google

Regelmäßigkeiten, welche zur Bestimmung der Basizität von Säuren, die oft auf anderem Wege schwierig festzustellen ist, dienen kann; z. B. wächst die äquivalente Leitfähigkeit des Natriumsalzes einer einbasischen Säure um 10 Einheiten, wenn die Verdünnung von 32 bis auf 1024 Liter steigt, bei einer zweibasischen wächst sie bei derselben Verdünnung um 20 Einheiten, bei einer dreibasischen Säure um 30 Einheiten usw.

Die äquivalente Leitfähigkeit eines Elektrolyten ist gleich Eins, wenn eine elektromot. Kraft von 1 Volt einen Strom von 1 Ampère zwischen zwei Elektroden hervorbringt, die 1 qcm groß u. 1 cm voneinander entfernt sind u. zwischen denen sich eine Lös. befindet, welche von jedem Ion des Elektrolyten ein Grammäquivalent gelöst enthält; das Volum der Lös. ist dabei ohne Einfluß, denn es wird, gleichviel ob sich die Grammäquivalente der Ionen in einem kleinen oder großen Raum befinden, stets durch die elektrom. Kraft der gleiche Zug auf die Ionen ausgeübt.

Berechnet man die äquivalente Leitfähigkeit auf die Gewichte der betr. Ionen, so erhält man die Ionenleitfähigkeit, deren Summe die Leitfähigkeit des die betr. Ionen bildenden Mol. (die molekulare Leitfähigkeit) ergibt; letztere Leitfähigkeit ist also eine additive Eigenschaft.

Die in der Zeiteinheit durch die Ionen nach den Elektroden geschafften Elektrizitätsmengen hängen aber nicht nur von der Anzahl der Ionen, sondern auch von der Geschwindigkeit, mit welcher sie nach den Elektroden wandern, ab.

Da an den Elektroden stets äquivalente Mengen der Ionen abgeschieden werden (S. 190), könnte man glauben, daß die Geschwindigkeit der Ionen nach den beiden Elektroden gleich groß sei; es läßt sich aber das Gegenteil dadurch beweisen, daß die Lös. an der einen Elektrode konzentrierter, an der anderen Elektrode verdünnter wird, wenn man längere Zeit den elekt. Strom durchleitet.

Z. B. findet man durch Analyse einer elektrolysierten Kuprisulfatlös., daß 0,356 T. der Gewichtsmenge des an der Kathode abgeschiedenen Cu von der Seite des Anodenraumes herübergewandert sind (Hittorfs Überführungszahl); dementspr. ist die Überführungszahl des an der Anode abgeschiedenen SO_4-Ions $1 - 0{,}356 = 0{,}644$.

Die Ursache, daß die elekt. entgegengesetzt geladenen Ionen in Lös. ihre Elekt. nicht ausgleichen, ist darin zu suchen, daß ihre Anzahl gegenüber den zwischen ihnen lagernden Wassermol. äußerst gering ist, so daß letztere isolierend wirken u. zwar um so mehr, je mehr die Menge des Wassers (oder anderer dissoziierender Flüss.) die des Elektrolyten überwiegt; in konz. Lös. ist daher die Möglichkeit, daß sich die elekt. Ionen zu nicht dissoziierten Mol. vereinigen, viel größer, da sie hier nicht so weit voneinander getrennt sind.

Digitized by Google

Die elekt. Anziehung des Anions auf das Kation ist außerdem umgekehrt proportional der Dielektrizitätskonstante (S. 186) des Lösungsmittels; z. B. verhalten sich diese Konstanten von Wasser u. Weingeist wie 10 : 39, die dissoziierenden Kräfte von Wasser u. Weingeist wie 10:2,5; bei der Lös. von gasförmigen Elektrolyten in anderen Gasen (z. B. in vergastem Wasser) findet keine elektrolyt. Dissoz. statt, da die Dielektrizitätskonstante der Gase nur etwa $^1/_{83}$ von der des Wasser ist, hingegen findet bei hoher Temp. auch hier elekt. Dissoz. statt, denn z. B. eine farblose Flamme leitet den elekt. Strom nicht, wohl aber wenn in ihr Salze verdampft werden und diese Leitfähigkeit wächst mit dem Salzgehalt der Flamme (s. Spektralanalyse S. 114).

Die Kraft, mit welcher die Ionen ihre gleich große elekt. Ladung festhalten, heißt Elektroaffinität oder Haftintensität u. ist für die Ionen versch. Stoffe sehr verschieden; man nennt starke Ionen diejenigen, welche ihre Ionenladung sehr festhalten, schwache Ionen solche, welche ihre elekt. Ladung leicht abgeben.

Starke Ionen bilden in der Regel lösliche Verbindungen von hohem Dissoziationsgrad, Verbindungen schwacher Ionen sind meist schwerlöslich oder sehr wenig dissoziiert.

Zu den stärksten Ionen gehören die Kationen $K^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$, $Li^{\cdot}$ u. die Anionen NO_3', F', zu den schwächsten die Kationen $Hg^{\cdot\cdot}$, $Au^{\cdot\cdot\cdot}$, $Pt^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ und die Anionen OH', O'', S'', CN'.

Trifft ein stark elektroaffiner, nicht im Ionenzustand befindlicher Stoff mit Ionen von geringerer Elektroaffinität zusammen, so entreißt er diesen die Ionenladung, indem er selbst zum Ion wird, während der schwächer elektroaffine Stoff elektrisch neutral wird.

Z. B. geht metallisches Zink mit Bleiionen als Zinkion unter Abscheidung von metallischem Blei in Lösung: $Zn + Pb^{\cdot\cdot} = Zn^{\cdot\cdot} + Pb$; Blei scheidet Kupferionen als Kupfer aus, Kupfer entlädt Quecksilberionen und scheidet Quecksilber aus usw.

Ebenso reagiert Chlorgas mit Bromionen unter Bildung von Chlorionen u. elekt. neutralem Brom, u. dieses mit Jodionen unter Bildung von Bromionen u. freiem Jod; Jod ist wiederum stärker elektroaffin als Schwefelionen, so daß diese als fester elekt. neutraler Schwefel aus Natriumsulfidlös. durch Jod ausgeschieden werden.

Die Reihenfolge der Elektroaffinität bei den Kationen ist identisch mit der elekt. Spannungsreihe der Metalle (s. S. 202); jedes in der folgenden Reihe linksstehende, nicht ionisierte Metall vermag dem nach rechts folgenden, als Ion in Lös. befindlichen, die elekt. Ladung zu entziehen u. dasselbe in nichtionisiertem Zustande abzuscheiden:

Digitized by Google

K. Na. Mg. Al. Mn. Zn. Cd. Fe. Co. Ni. Sn. Pb. H. Sb. Bi. As. Cu. Hg. Ag. Pd. Pt. Au. Wie die Elektroaffinität nimmt auch die Oxydierbarkeit der Metalle nach rechts zu immer mehr ab u. ebenso ihre Lösungstension (s. S. 201).

c. Theorie der Elektronen.

Die Tatsache, daß die einwertigen Ionen stets eine Elektrizitätsmenge von 96540 Coulombs u. die mehrwertigen Ionen, je nach ihrer Wertigkeit, nur ein ganzes Vielfaches dieser Elektrizitätsmenge binden können, daß also für Verb. zwischen chem. Stoffen u. Elekt. das Gesetz der konstanten u. multiplen Proportionen (S. 9 u. 11) genau so gilt, wie für Verb. chem. Stoffe untereinander, ferner die Tatsache, daß die Verb. chem. Stoffe mit Elekt. neue Eigensch. zeigen, läßt sich am einfachsten deuten durch Annahme einer stofflichen u. atomistischen Natur der Elekt., auf welche auch viele andere Erscheinungen (s. Radiochemie, S. 214) hinweisen.

Man nimmt dementspr. außer den bekannten Elementen noch die Existenz zweier neuer Elemente an, deren einwertige Atome verschwindend kleines Atomgew. haben, dem elekt. Elementarquantum von 96540 Coulombs entsprechen u. Elektronen heißen; dieselben unterscheiden sich voneinander nur durch ihre elektropos. oder elektroneg. Ladung u. werden dementspr. mit dem Symbol $\oplus$ oder $\ominus$ bezeichnet.

Die Verb. der Elektronen mit Atomen oder Atomgruppen sind die Ionen u. zwar muß jedes Kation mit so viel pos. Elektronen u. jedes Anion mit so viel neg. Elektronen verbunden sein, als es Wertigkeiten besitzt (S. 190); z. B. $Cl + \ominus = Cl\ominus = Cl'$; $SO_4 + 2\ominus = SO_4{<}\overset{\ominus}{\ominus} = SO_4''$; $O + 2\ominus = O{<}\overset{\ominus}{\ominus} = O''$; $NO_3 + \ominus = NO_3\ominus = NO_3'$; $H + \oplus = H\oplus = H^{\cdot}$; $NH_4 + \oplus = NH_4\oplus = NH_4^{\cdot}$; $Cu + 2\oplus = Cu{<}\overset{\oplus}{\oplus} = Cu^{\cdot\cdot}$; $Al + 3\oplus = Al{<}\begin{matrix}\oplus\\\oplus\\\oplus\end{matrix} = Al^{\cdot\cdot\cdot}$.

Vereinigen sich Anionen u. Kationen miteinander; so bleiben die Elektronen an das entstandene Mol. gebunden, wobei sich die $\oplus$Elektronen der Kationen mit den $\ominus$Elektronen der Anionen zu neutralen Elektronen oder Neu-

Digitized by Google

tronen verbinden, z. B. $H\oplus + Cl\ominus = H\oplus\ominus Cl$; die Elektrolyte sind also gewissermaßen Doppelsalze der betr. Mol. mit Neutronen, welche durch Wasser in ihre Bestandteile analog den echten Doppelsalzen zerlegt werden:

$H\oplus\ominus Cl = H\oplus + Cl\ominus$; $2KAl(SO_4)_2 = K_2SO_4 + Al_2(SO_4)_3$.

Gelangen bei der Elektrolyse die wandernden Ionen an die Elektroden, so geben sie ihre Elektronen ab, welche sich mit den von der entspr. Elektrode abgegebenen, entgegengesetzt geladenen Elektronen zu Neutronen verbinden; nicht nur dieser Vorgang, sondern auch die Existenz freier Elektronen (s. Radiochemie) spricht für die Existenz freier Neutronen, welche, wie die Äthermaterie, dann überall vorhanden u. wie diese unwägbar, elekt. nichtleitend, aber elekt. polarisierbar sein müssen.

Wie die versch. Elemente eine versch. große chem. Affinität zueinander haben, so auch die Elektronen zu den versch. Elementen; das $\oplus$Elektron hat größere Affinität zu den Atomen der Metalle, das $\ominus$Elektron zu den Atomen der Metalloide u. den elektroneg. Atomkomplexen (s. Elektroaffinität u. Spannungsreihe der Metalle, S. 195). Außerdem besitzen aber die Atome der versch. Elemente untereinander eine chem. Affinität, die nicht von den Elektronen bedingt ist, so z. B. die Vereinigung zweier gleichartiger Atome zu einem Mol., die Verb. versch. Metalloide oder Metalle untereinander u. die meisten Verb. des Kohlenstoffs mit anderen Elementen; während diese Verb. (namentlich die anorg.) in ihren Eigensch. denen ihrer Komponenten mehr oder minder ähnlich bleiben, zeigen die unter Mitwirkung von Elektronen gebildeten Verb. (also die Elektrolyte) in ihren Eigensch. gegenüber ihren Komponenten die größten Verschiedenheiten.

d. Anwendung der Elektrolyse.

Da der elekt. Strom mit Dynamomaschinen, namentlich aus der Energie fließenden Wassers, billig zu erzeugen ist, so wird derselbe in immer größerem Umfange für chem. Vorgänge nutzbar gemacht u. zwar namentlich für folgende Zwecke:

1. Gewinnung reiner Metalle aus ihren Erzen oder den hüttenmännisch gewonnenen Rohmetallen (Elekt. Metallurgie).
2. Herstellung von ablösbaren Metallniederschlägen auf

Digitized by Google

der Oberfläche von leitenden oder leitend gemachten Körpern (Galvanoplastik) oder Überziehen der Oberflächen unedler Metalle mit Edelmetallen (Galvanostegie).

3. Herstellung wertvoller Chemikalien aus minder wertvollen; z. B. Erzeugung von Soda, Chlor, Ätzalkalien, Chlorkalk, Chloraten, Bleiweiß, Jodoform; ferner ist es gelungen Stoffe herzustellen, welche auf chem. Wege nicht oder nur schwierig erhalten werden, wie z. B. Aluminium, die Perkarbonate u. Persulfate.

4. Ermittlung der quant. chem. Zusammensetzung von Verbindungen (Elektrolytische Analyse).

Bei der Darst. org. Verb. durch Elektrolyse wirkt der Umstand hemmend, daß die meisten org. Verb. den elekt. Strom nicht oder zu wenig leiten; es wurden indessen namentlich zahlreiche Reduktions- u. Oxydationsvorgänge ausgeführt, ausgehend von der Erscheinung, daß an der Kathode Reduktionen, an der Anode Oxydationen erfolgen; dabei werden den betr. org. Verb. geeignete anorg. Stoffe zugesetzt, einerseits um das Leitvermögen zu erhöhen, anderseits um deren Ionen an der Umwandlung teilnehmen zu lassen.

Verschieden sind auch die Vorgänge, je nachdem sie in alkalischer oder saurer Lös. stattfinden u. je nach dem Material der Elektroden; indem nämlich der Wasserstoff je nach dem Material der Kathode bei höherer oder geringerer Spannung entladen wird, ruft er versch. Reaktionen hervor.

Z. B. geht Nitrobenzol bei der Elektrolyse über
in saurer Lös. an Sn Elektroden in Anilin,
„ alkal. „ „ Ni „ „ Azoxybenzol,
„ „ „ „ Pb „ „ Azobenzol,
„ „ „ „ Cu „ „ Anilin.

Bei der Elektrolyse mit Wechselströmen, bei der man Ströme verwendet, die nach der einen Richtung längere Zeit verlaufen, wie nach der anderen, erhält man meist andere Produkte, wie bei der gew. Elektrolyse; doch hat man z. B. durch Elektrolyse von Wasser mit dem erwähnten Wechselstrom H_2O_2 herstellen können, u. ebenfalls durch Gleichstrom an der Kathode. Verwendet man Wechselströme, die nach beiden Richtungen gleich schnell verlaufen, so treten chem. Vorgänge meist nur in geringem Maße auf, da die durch den einen Stromimpuls erzeugten Produkte durch den nächsten, in entgegengesetzter Richtung erfolgenden Stromimpuls wieder zurückgebildet werden.

Der Hauptfaktor, welcher bei elektrol. Vorgängen in Betracht kommt, ist die Größe der elekt. Span-

Digitized by Google

nung, welche ihrerseits wieder abhängt von der Temp. u. Konz. der Lös.; die Stromdichte, d. h. die Anzahl von Coulombs, welche durch jeden Quadratzentimeter des Querschnittes der Strombahn in 1 Sekunde hindurchgehen, kann ebenfalls die Elektrolyse beeinflussen.

Um die Abscheidung u. Trennung bestimmter Kationen u. Anionen aus ihren Lös. zu bewirken, bedarf es der Einhaltung ganz bestimmter Spannungen u. ebenso zur Erzielung der S. 197 erwähnten org. Oxydationen u. Reduktionen.

Leitet man den elekt. Strom durch eine elektrolyt. Zelle, gebildet aus zwei Cu-Elektroden u. einer Lös. von Kuprisulfat, so genügt schon die geringste Spannung zur Erzeugung der Elektrolyse, da diese nur in einer Überführung von Kupfer von der Anode zur Kathode beruht (s. S. 188); bestehen hingegen die Elektroden aus unlöslichen Metallen, so erfordert die an ihnen erfolgende Abscheidung von Ionen einen Arbeitaufwand u. dementspr. erleidet der elekt. Strom in der Zelle eine größere Verminderung seiner Spannung, als der Widerstand des Elektrolyten allein erfordern würde; zur Abscheidung der Ionen eines Elektrolyten an den beiden unlöslichen Elektroden muß die Spannung des elekt. Stroms eine ganz bestimmte minimale Größe, die Zersetzungsspannung (s. unten), erreicht haben.

Da zur Abscheidung versch. Ionen aus einer gemischten Lös. versch. große, von der Natur der betr. Ionen abhängige Entladungsspannungen (s. unten) nötig sind, so kann man mit Kenntnis der Werte derselben eine elektrol. Trennung der versch. Ionen durchführen u. ist daher diese Kenntnis von großer Bedeutung; da die Kraft, mit der jedes Ion im Ionenzustande beharrt, dessen Elektroaffinität ist, so muß sich die Größe der Zersetzungsspannung eines Elektrolyten zusammensetzen aus den Elektroaffinitäten (Entladungsspannungen) der denselben bildenden Ionen.

An der Wanderung durch den Elektrolyten nehmen alle Ionen im Verhältnis ihrer Anzahl u. Leitfähigkeit teil, aber nur solche Ionen werden entladen, deren Elektroaffinität kleiner ist, als die gerade herrschende elekt. Spannung. So wird z. B. in einer wäss. Kochsalzlösung der elekt. Strom durch die $Na^{\cdot}$- u. Cl'-Ionen bewirkt, weil dieselben in größerer Menge vorhanden sind, als die anderen, stets im Wasser zu findenden Ionen $H^{\cdot}$ u. OH'; der Elektrizitätsübergang auf die Elektrode wird aber nicht durch Entladung der $Na^{\cdot}$-Ionen besorgt, sondern der $H^{\cdot}$-Ionen, weil diese die geringere Ent-

Digitized by Google

ladungsspannung haben; es verschwinden also an der Kathode durch Abscheidung von H_2 die $H^{\cdot}$-Ionen, OH'-Ionen bleiben zurück u. durch Wanderung kommen hinzu $Na^{\cdot}$-Ionen, so daß das Resultat der Elektrolyse an der Kathode das Entstehen von NaOH und H_2 ist.

Zu berücksichtigen ist auch, wie S. 197 bemerkt, die Reaktion des Elektrolyten; so ist z. B. in einer sauren Lös. von Nickelsalz keine Ni-Abscheidung möglich, weil sich dort H leichter entlädt als Ni; in einer neutralen oder alkal. Lös. bekommt man dagegen metallisches Nickel.

Bestimmt man die mit der Wanderung der Ionen verbundenen Konzentrationsänderungen an den Elektroden, so kann man dadurch entscheiden, welche Elemente oder Atomgruppen sich im Kation oder Anion befinden, d. h. man findet auf diese Art, ob man ein echtes Salz oder ein komplexes Salz vor sich hat.

3. Umwandlung chem. Energie in elekt. Energie.

Die bei der elektrol. Dissoz. eines Mol. erfolgende elekt. Ladung der entstehenden Ionen ist ohne Zweifel mit auf einer Umwandlung der in den ionenbildenden Atomen, bzw. Atomgruppen, vorhandenen chem. Energie zurückzuführen, doch ist im allgemeinen die Energiequelle der elekt. Ladung der Ionen, wie schon S. 189 erwähnt, noch nicht sicher bekannt.

Die bei der Berührung versch. Stoffe an denselben entstehende elekt. Ladung rührt zweifellos ebenfalls von chem. Vorgängen an der Berührungsfläche her; die dabei chem. umgesetzte Stoffmenge ist so gering, daß sie sich dem Nachweis entzieht u. die hier, wie bei der Reibung gewonnene Elektrizität ist der Menge nach so gering, daß sie für die Chemie keine Bedeutung hat; im allgemeinen wird von zwei sich berührenden, versch. Stoffen derjenige elektropos., welcher die größere Dielektrizitätskonstante (S. 186) hat.

Wenn man in Wasser unlösliche Stoffe, z. B. Farbstoffe, Torf usw., fein verteilt u. in dasselbe die beiden Elektroden eines elekt. Stromes eintauchen läßt, so werden solche Stoffteilchen, welche durch Reibung elektroneg. werden, elektroneg. geladen u. wandern zur Anode u. das sich elektropos. ladende Wasser zur Kathode; diese Wanderung der mech. fein verteilten Stoffteilchen heißt Kataphorese u. findet Anw. in der Medizin u. Technik.

Digitized by Google

Um größere, praktisch verwertbare Elektrizitätsmengen durch Umwandlung der chem. Energie zu erhalten, bedient man sich der chem. Vorgänge in galvanischen Ketten (irreführend auch galvanische Elemente genannt), d. h. in Apparaten, in denen durch Kombination von Leitern erster Klasse (Metallen oder Kohle) mit Leitern zweiter Klasse (Elektrol.) ein elekt. Strom erzielt wird.

Da nur in Elektrolyten die elekt. Stromleitung mit chem. Vorgängen verknüpft ist, so enthalten alle galvan. Ketten Elektrolyte, welche bisher ausschließlich gelöst in Wasser oder geschmolzen in Anwendung kommen.

Die nahe Beziehung der Ionen zur Bewegung der Elekt. zeigt sich auch darin, daß, wenn sich versch. konz. Lös. von Elektrolyten berühren, mit der den Konzentrationsgrad ausgleichenden Diffusion zugleich galv. Ströme entstehen; der Strom in diesen Flüssigkeitsketten (welche chem. nicht angreifbare Elektroden enthalten) dauert bis zum Ausgleich der Konz. u. seine Richtung hängt ab von der Natur der Elektrolyte; die Ursache des elekt. Stromes ist hier die, daß die eine Ionenart in die verd. Lös. voraneilt, wodurch die entgegengesetzt geladene Ionenart in der konz. Flüss. zunimmt, also das elektrostatische Gleichgew. gestört u. eine elekt. Spannung hervorgerufen wird.

Die Ursache des elekt. Stromes in galv. Ketten ist darin zu suchen, daß die eine lösliche Metallelektrode an den gelösten Elektrolyten pos. geladene Metallionen abgibt u. dadurch neg. elekt. geladen wird, während aus dem Elektrolyten pos. geladene Metallionen an die andere Metallelektrode gehen u. so ein Spannungsunterschied entsteht.

Verbindet man die Elektroden durch einen Schließungsdraht, so findet ein Ausgleich der entgegengesetzten Elekt., also ein elekt. Strom statt, der so lange anhält, bis alles Metall der Anode gelöst oder alles Metall aus der Elektrolytlös. an der Kathode niedergeschlagen ist; weil die Kationen sich an der Kathode entladen, so heißt dieselbe auch Ableitungselektrode, während die Anode, falls sich an derselben Anionen abscheiden, welche das Anodenmetall lösen, Lösungselektrode heißt.

Ebenso, wie sich ein Salz so lange in einer Flüss. löst, bis der osmot. Druck seiner Lös. sich ins Gleichgew. gesetzt hat mit dem dem Salze eigenen Lösungsdruck (S. 128), so hat auch jedes Metall eine nur von seiner chem. Natur abhängige Kraft, pos. elekt. geladene Ionen (Kationen) in Lös. zu bringen; diese Kraft heißt elektrolytische Lösungstension

Digitized by Google

(Lösungs- oder Ionisierungsdruck) u. wird wirksam, wenn das Metall in die wäss. Lös. eines seiner Salze taucht, u. zwar um so wirksamer, je weniger von den Kationen des Metalles bereits in der Lös. enthalten sind, also je kleiner die Entionisierungstendenz (entspr. dem osmotischen Druck, s. unten) der in der Lös. bereits vorhandenen Kationen ist (NERNSTsche Theorie der galvanischen Ketten).

Charakt. ist für alle galvanische Ketten, daß die Stoffe, welche in chem. Reaktion treten, voneinander getrennt sein müssen, denn nur durch das getrennte Entstehen u. Verschwinden der Ionen an den Elektroden wird die Elekt. gezwungen, in Gestalt eines Stromes durch den Leiterkreis zu gehen; es bedarf daher ferner einer leitenden Verb., um die Reaktion zu ermöglichen, während ohne diese Verb. galvanische Ketten beliebig lange aufbewahrt werden können, ohne daß chem. Reaktion stattfindet; hieraus darf man aber nicht schließen, daß in einer galvanischen Kette das chem. System im Gleichgew. ist, ebensowenig wie das bei einem Gemisch von Wasserstoff u. Sauerstoff der Fall ist, das aufbewahrt sich nicht ändert; in beiden Fällen ist eben nur die Reaktionsgeschwindigkeit verschwindend klein (S. 170).

Die Anzahl der Kationen, welche der Lösungsdruck des Metalles der betr. Elektrode in die Lös. treibt, kann selbst in verd. Lös. nur gering sein, denn es entsteht bald ein Gleichgewichtszustand, indem die neg. geladene Elektrode auf die von ihr in die Lös. gesendeten, pos. geladenen Ionen eine derartige Anziehung ausübt, daß ebenso viele dieser Metallionen auf der neg. Elektrode wieder als unelekt. Metallatome niedergeschlagen werden, als diese in die Lös. entsendet; u. anderseits übt der neg. geladene Elektrolyt auf die von ihm pos. geladene Elektrode eine derartige Anziehung aus, daß von dieser ebenso viele Metallionen wieder in Lös. gehen, als der Elektrolyt an sie Metallatome abgibt.

Sobald man jedoch die Elekt. der Elektroden durch den Schließungsdraht ableitet, treibt das Metall wieder Kationen in die Lös. u. die Lös. treibt Kationen an die betr. Elektrode u. dies dauert an, bis beide Flüss. gleiche Konzentration angenommen haben, also der Lösungsdruck u. osmot. Druck gleich groß geworden ist; es wird sich also von dem Silber- bzw. Zinnstab, der in die betr. verd. Lös. eintaucht, Silber bzw. Zinn auflösen, während sich an dem Silber- bzw. Zinnstab, der in die betr. konz. Lös. eintaucht, Silber bzw. Zinn aus der Lös. der betr. Salze abscheidet.

Die bei chemischen Prozessen gewonnene elektromotorische Kraft hängt also namentlich vom

Digitized by Google

Lösungsdruck (der Lösungstension) der Metalle ab; letztere ist für die versch. Metalle äußerst versch. u. nimmt bei nachstehender Anordnung derselben, bei welcher auch der sich wie ein Metall verhaltende Wasserstoff eingereiht ist, nach rechts (ebenso wie die Elektroaffinität, bzw. die Entladungsspannung, S. 198) immer mehr ab: K. Na. Mg. Al. Mn. Zn. Cd. Fe. Co. Ni. Sn. Pb. H. Sb. Bi. As. Cu. Hg. Ag. Pd. Pt. Au.

Die Lösungstension beträgt z. B. für Magnesium u. Zink mehrere Millionen von Atm., für Kupfer, Quecksilber, Silber hingegen nur etwa ein Trillionstel einer Atm.; von Zinksalzen kann man daher keine Lös. herstellen, die konz. genug wäre, um die Entsendung von pos. Zinkionen seitens des Metalles in die Lös. zu verhindern, während diese Verhinderung beim Kupfer u. den folgenden Metallen schon in äußerst verd. Lös. ihrer Salze erfolgt; Zink wird daher in die Lös. eines Zinksalzes eingetaucht durch die Entsendung von pos. Zinkionen in die Lös. neg. elekt., während Kupfer in die Lös. eines Kupfersalzes eingetaucht pos. elekt. wird, da selbst in verdünntester Lös. der osmot. Druck der Kupferionen der Lös. größer ist, als die Lösungstension des Kupfers, so daß also pos. Kupferionen aus der Lös. zum Kupfer übertreten, dieses pos. elekt. machend, wobei die Lös. neg. elekt. wird.

Je weiter zwei Metalle in der Reihe auseinander stehen, um so größer ist die elektromotorische Kraft oder elekt. Spannung der aus ihnen kombinierten galvanischen Elemente, weshalb die obige Anordnung auch Spannungsreihe heißt.

Man kann mit Hülfe der bekannten Spannungen der einzelnen Metalle der Reihe die Spannungen der versch. aus ihnen hergestellten galv. Ketten berechnen; das Metall, welches die größere pos. Spannung hat, kann Metalle mit geringerer Spannung aus deren Salzen verdrängen; auch Wasserstoff wird von den linksstehenden Metallen aus Säuren usw. verdrängt, während die rechts von ihm stehenden Metalle denselben nicht frei machen können.

Die Kenntnis der Spannungsreihe ist auch insofern von Bedeutung, daß überall, wo Gebilde aus Metallen (Legierungen, Kombinationen sich berührender Metalle, Metalle mit mechan. oder galvanostegisch hergestellten Metallüberzügen) dem Einfluß atmosph. Niederschläge unterworfen sind, die Disposition zur Entstehung kurzgeschlossener galv. Ketten gegeben ist, wobei das Metall mit der größten Lösungstension aufgelöst, das andere aber intakt bleiben wird; verzinktes Eisen wird daher an Stellen, wo der Zinküberzug beschädigt wurde, sich nicht so stark oxydieren, als wenn es nicht verzinkt wäre, während verzinntes Eisen sich

Digitized by Google

bei Beschädigung des Zinnüberzuges schneller oxydieren (rosten) muß, als wenn es nicht verzinnt wäre, da Eisen eine größere Lösungstension wie Zinn, aber eine kleinere wie Zink hat.

Jeder Stoff hat das Bestreben, aus dem Zustande, in dem er sich gerade befindet, in einen anderen überzutreten; dieses Bestreben eines Stoffes den momentanen Verhältnissen zu entfliehen, heißt „Fugazität".

Bringt man z. B. ein festes, lösliches Salz mit Wasser zusammen, so hat ersteres das Bestreben sich zu lösen, und da die Konz. fester Stoffe (s. unten) konstant ist, so ist auch die Fugazität des festen Salzes konstant; anderseits hat das schon gelöste Salz das Bestreben, aus der Lös. auszutreten u. zwar ist dasselbe um so größer, je größer die Konz. der Lös. ist; die treibende Kraft der Auflös. (der Lösungsdruck, S. 128) des Salzes ist gleich der Differenz der beiden Fugazitäten, also um so kleiner, je größer die Konz. der Lös. schon ist.

Ähnlich wie Salze verhalten sich Metalle, deren Bestreben in Ionenform überzugehen konstant ist, so lange festes Metall vorhanden ist, da dessen aktive Masse konstant ist (s. unten); anderseits haben Metallionen das Bestreben, wieder in festes Metall überzugehen u. dieses Bestreben ist um so größer, je größer die Ionenkonz. ist; das Bestreben aus der Ionenform auszutreten (die Entionisierungstendenz), also die Lös. verdünnter zu machen, ist nichts anderes, als der osmotische Druck.

Die Lösungstension der Metalle bezeichnet man je nach deren Natur mit P_{Cu}, P_{Ag}, P_{Zn} usw., die Entionisierungstendenz, entspr. dem osmot. Druck, mit p; je nachdem p oder P größer ist, findet Ausfällung, bzw. Auflös. des Metalls statt, wobei aber, im Gegensatz zu den obenerwähnten Salzlös., die Metalle nur elekt., u. zwar pos. geladen, in Lös. gehen (S. 200).

Nach dem Massenwirkungsgesetz ist die chem. Wirkung der aufeinander reagierenden Stoffe proportional der wirksamen oder aktiven Masse, d. h. der räumlichen Konz. der reagierenden Stoffe; beteiligt sich ein Lösungsmittel an der Reaktion, so ist auch dessen aktive Masse eigentlich mit in Betracht zu ziehen, allein die Änderung derselben ist, außer bei sehr konz. Lös., so gering, daß man die aktive Masse des Lösungsmittels als konstant betrachten u. daher in die Massenwirkungskonstante einbeziehen kann.

Auch die aktive Masse fester Stoffe, welche mit einer Lös. in Berührung sind u. sich an der Reaktion beteiligen, ist konstant, so lange sie als Bodenkörper (S. 129) vorhanden ist, denn sobald etwas von den betr. festen Stoffen gebildet oder verbraucht wird, stellt sich durch Abscheidung oder Auflös. die gesätt. Lös. wieder her, es wird also die aktive Masse des festen Stoffes nicht geändert.

In bezug auf die die elektromotorische Kraft (Spannung) hervorbringenden chem. Prozesse kann man nachfolgende 6 Gruppen von galv. Ketten unterscheiden:

1. Voltasche Ketten entstehen, wenn man zwei Stäbe aus versch. Metall in verd. Schwefelsäure

Digitized by Google

taucht, z. B. einen Kupfer- u. einen Zinkstab; die elektromotorische Kraft entsteht hier dadurch, daß das Metall mit der größeren Lösungstension (z. B. das Zink) seine Atome als Kationen in die verd. Schwefelsäure schickt, wodurch es elektroneg., also zur Kathode, wird, während sich an dem anderen Metall die Kationen des Wasserstoffs zu nichtelekt. Mol. entladen, wodurch dieses Metall elektropos., also zur Anode, wird.

2. Daniellsche Ketten entstehen, wenn man zwei Stäbe aus versch. Metall in je eine Lös. ihrer Salze, welche das gleiche Anion enthalten müssen, taucht u. beide Lös. in Berührung bringt, welche auch erfolgt, wenn man beide Lös. durch poröse Wände (durch Tonzellen usw.) trennt; z. B. bildet eine Zinksulfatlös., in die ein Zinkstab taucht, in Berührung mit einer Kuprisulfatlös., in die ein Kupferstab taucht, eine Daniellsche Kette.

Die elektromotorische Kraft entsteht hier dadurch, daß das Metall mit größerer Lösungstension (z. B. das Zink) seine Atome als elektropos. Ionen in den angrenzenden Elektrolyten befördert, wodurch es elektroneg., also zur Kathode, wird, während an dem Metall mit geringerer Lösungstension (z. B. am Kupfer) aus der angrenzenden Lös. deren Kationen unter Abgabe ihrer pos. Ladung als Mol. abgeschieden werden, wodurch dieses Metall elektropos., also zur Anode, wird.

Über den Einfluß der Konz. der Lös. der Elektrolyte auf die elektromotorische Kraft (Spannung) s. S. 205.

3. Flüssigkeitsketten entstehen, wenn man in zwei versch. konz. Lös. zweier Elektrolyte zwei Stäbe aus unangreifbaren Metallen (z. B. aus Platin) taucht (S. 200).

4. Konzentrationsketten entstehen, wenn man zwei Stäbe aus demselben Metall in zwei versch. konz., sich berührende Lös. eines seiner Metallsalze taucht, z. B. zwei Silberstäbe in zwei versch. starke Lös. von Silbernitrat, oder einen langen Zinnstab in zwei aufeinander geschichtete, versch. starke Lös. von Zinnchlorür, wobei der Zinnstab dann beide Elektroden u. zugleich den Schließungsbogen bildet.

Die elektromotorische Kraft entsteht hier dadurch, daß an der einen Elektrode die Kationen der konz. Salzlös. unter Abgabe ihrer pos. Ladung als Metalle abgeschieden werden und dadurch diese Elektrode elektropos. laden, während in der verd. Lös. aus dem Metall der anderen Elektrode Kationen in die Lös. gehen, wodurch diese Elektrode selbst elektroneg. geladen wird, denn pos. Elekt. kann nicht ohne ein gleiches Quantum neg. Elekt. entstehen.

Digitized by Google

Da der osmot. Druck der Ionen eines Metalls der Lösungstension derselben entgegenwirkt, so muß auch bei den DANIELLschen Elementen die Konz. der Elektrolyte von Bedeutung sein; vermehrt man die Konz. der Zinksulfatlös., also der Zinkionen, so vermindert man die Tendenz dez Zinks, Zinkionen zu bilden, und die Anode wird weniger anodisch, d. h. die Spannung nimmt ab; vermehrt man die Konz. der Kupfersulfatlös., also der Kupferionen, so vermehrt man die Tendenz der Kupferionen, an die Kathode überzutreten, diese wird also kathodischer, d. h. die Spannung der Kette steigt.

Konzentrationsketten erhält man auch, indem man Elektroden von versch. Konz. (z. B. versch. stark amalgamierte Zinkelektroden oder mit versch. Mengen desselben Gases verbundene Platinelektroden, s. Gasketten) in die gleiche Lös. eines indifferenten Elektrolyten eintauchen läßt.

5. Gasketten entstehen, wenn man zwei von einer Gashülle umgebene, unangreifbare Stäbe aus Metall in verd. Schwefelsäure taucht, z. B. zwei Platinstäbe, welche mit einer Hülle derselben oder versch. Gasen umgeben sind.

Man erhält die Gashülle, indem man mit Platinschwarz überzogene Platinstreifen Wasserstoff absorbieren läßt (S. 126) oder indem man durch dieselben als Elektroden den elektr. Strom in die Lös. der betr. Elektrolyte eintreten läßt, z. B. in unverd. HCl bzw. H_2SO_4, wobei sie die auftretenden Gase H_2 u. Cl_2, bzw. $2H_2$ u. O_2 (S. 190) absorbieren.

Bei Gasketten mit den gleichen Gashüllen an den Metallen entsteht ein Strom nur dann, wenn die absorbierten Gase an beiden Metallstäben versch. Konz. haben, bzw. die Metallstäbe in verd. Schwefelsäure von versch. Konz. tauchen; diese Gasketten sind also Konzentrationsketten; z. B. gehen bei einer Wasserstoffgaskette die Wasserstoffmol. von dem Metall in der verd. Lös., infolge ihrer Lösungstension, als pos. Ionen in Lös., wodurch das betr. Metall elektroneg. wird, während in der konz. Lös. aus dieser pos. Wasserstoffionen an das Metall gehen und dieses, unter Bildung von Wasserstoffmol., elektropos. laden; sobald die beiden Lös. der Schwefelsäure gleiche Konz. ihrer $H^{\cdot}$-Ionen erreicht haben, hört der Strom auf.

Bei Gasketten mit versch. Gashüllen an den Metallen, z. B. bei der Wasserstoff-Sauerstoffkette, entsteht der elekt. Strom, indem die Sauerstoffverb. des betr. Metalls als O''-Ionen in Lös. gehen (u. mit den $H^{\cdot}$-Ionen der dissoziierten Schwefelsäure Wasser bilden), wodurch das Metall pos. elekt. wird, während die Wasserstoffmol. des anderen Metalls als $H^{\cdot}$-Ionen in Lös. gehen (um mit den SO_4''-Ionen der dissoz. Schwefelsäure das erforderliche Gleichgew. herzustellen), wodurch dieses Metall neg. elekt. wird.

6. Reduktions- u. Oxydationsketten. Bei jedem zwischen einem elektrol. Reduktions- u. Oxydationsmittel stattfindenden chem. Prozeß treten Änderungen in der Ionenladung, d. h. Änderung der Wertigkeit der betr. Ionen ein, infolge

Digitized by Google

der versch. Tendenz der Ionen noch Elektrizitätsmengen aufzunehmen oder abzugeben; diese Vorgänge kann man elektromotorisch wirken lassen, wenn man die betr. Elektrolyte in gesonderte Gefäße bringt, die durch einen indifferenten Elektrol. verbunden sind u. unangreifbare Elektroden verwendet; z. B.

Elektrode A	Oxydationsmittel	Indiff. Lös.	Reduktionsmittel	Elektrode B
Platin	Chlorwasser	Kochsalzlös.	Stannichloridlös.	Platin.

Wie bei Gasketten mit versch. Gasen, je nach der Stärke der Lösungstension derselben, versch. große elektromotorische Kräfte entstehen, so geschieht dies hier nach der Stärke des Reduktions- oder Oxydationsmittels; man kann diese Ketten auch als Wasserstoff-Sauerstoff-Gasketten betrachten u. demnach das Metall mit dem Oxydationsmittel (z. B. mit dem Chlor) als pos. Elektrode, das Metall mit dem Reduktionsmittel als neg. Elektrode betrachten.

Z. B. hat $SnCl_2$ die Tendenz in $SnCl_4$ überzugehen, wozu zwei Chlorionen u. zwei pos. elekt. Ladungen (um Sn'' in Sn'''' überzuführen) nötig sind; deshalb werden an der Elektrode A aus dem dort vorhandenen Chlormol. zwei neg. Chlorionen gebildet, wodurch diese Elektrode pos. elekt., also zur Anode, wird; die zwei Chlorionen wandern nach Elektrode B, wodurch sich jedes Sn''-Ion in ein Sn''''-Ion (zur Herstellung des Ionengleichgew.) verwandelt u. dementspr. pos. Ladung aufnehmen muß, wodurch die Elektrode B neg. elekt., also zur Kathode, wird.

Die galv. Ketten vom Typus der Voltaketten heißen nichtumkehrbare oder polarisierbare, die vom Typus der Daniell- und Konzentrationsketten umkehrbare oder nichtpolarisierbare.

Die Daniellkette $|Zn|ZnSO_4aq|CuSO_4aq|Cu|$, die Clarkkette $|Zn|ZnSO_4aq|Hg_2SO_4|Hg|$, die Westonkette $|Cd|CdSO_4aq|Hg_2SO_4|Hg|$ usw. heißen umkehrbare Ketten, weil in ihnen der ursprüngliche chem. Zustand wieder herstellbar ist, wenn man einen, dem entnommenen elekt. Strome gleichstarken Strom in umgekehrter Richtung durch sie hindurchgehen läßt, also so, daß man an der Zink- oder Kadmiumelektrode, als der Austrittsstelle der neg. Elekt., die neg. Elekt. einströmen läßt u. an der anderen Elekt., als der Austrittsstelle der pos. Elekt., die pos. Elekt. einströmen läßt.

Es werden dann z. B. bei der Daniellkette (s. oben) an der neg. Zinkelektrode die pos. Zinkionen der Lös. entladen u. als Zinkmetall abgeschieden, während von der pos. Kupferelektrode neg. Kupferionen in Lös. gehen, u. zwar in denselben äquivalenten Verhältnissen, wie dies umgekehrt bei der Stromentnahme der Fall war.

Digitized by Google

Die Voltakette | Zn | H_2SO_4aq | Cu |, die Bunsenkette | Zn | H_2SO_4aq | H_2CrO_4aq | C |, die Leclanchékette | Zn | NH_4Claq | NH_4Claq | C |, heißen nichtumkehrbare, da ein durch sie hindurchgeschickter umgekehrter gleichstarker Strom den ursprünglichen chem. Zustand in der Kette nicht wieder herstellen kann.

Es werden dann z. B. in der Voltakette an der pos. Kupferelektrode pos. Kupferionen gebildet, während an der neg. Zinkelektrode Wasserstoffionen entladen werden, so daß durch Stromentnahme u. die folgende umgekehrte Ladung je ein Äquiv. Kupfer u. Zink gelöst u. zwei Äquiv. Wasserstoff frei geworden sind, also der ursprüngliche Zustand nicht wieder hergestellt wurde; infolge dieser Erscheinungen muß die elektromotorische Kraft bei versch. Stromrichtung eine versch. große, d. h. in der Kette muß eine elektromotorische Gegenkraft wirksam sein; dieselbe ist in einer Polarisation der Kette zu suchen, weshalb die umkehrbaren Ketten auch nicht polarisierbare heißen.

Leitet man durch chem. Systeme vom Typus der nichtumkehrbaren galv. Ketten einen elekt. Strom, so überziehen sich die beiden Elektroden entweder mit versch. Stoffen oder es treten versch. Gase an ihnen auf, welche zum Teil von den Elektroden absorbiert werden; solche Elektroden sind elekt. different gegeneinander u. heißen polarisiert; sobald der ursprüngliche elektrolysierende Strom unterbrochen wird u. die Elektroden schließend verbunden werden, tritt ein neuer Strom von entgegengesetzter Richtung auf, der Polarisationsstrom.

Alle umkehrbaren galv. Ketten arbeiten rationell, d. h. mit größtem Nutzeffekt, die nicht umkehrbaren galv. Ketten sind schlecht gebauten Dampfmaschinen zu vergleichen; die praktisch wichtigsten umkehrbaren Ketten sind die Akkumulatoren, d. h. solche Ketten, welche gestatten, eine möglichst große Menge elekt. Energie rationeller Weise als chem. Energie aufzuspeichern u. diese im geeigneten Momente wieder als elekt. Energie abzugeben; die chem. Vorgänge in den bis jetzt ausschließlich praktisch verwendbaren Bleiakkumulatoren oder Bleisammlern erfolgen nach der Gleichung:

Entladung $\longrightarrow$ Pb (Kathode) + PbO_2 (Anode) + H_2SO_4 aq $\rightleftarrows$ $PbSO_4$ (Kathode) + $PbSO_4$ (Anode) + H_2O $\longleftarrow$ Ladung.

Bei der Ladung durch den elekt. Strom werden SO_4''-Ionen der die Elektroden umgebenden verd. Schwefelsäure an der Anode entladen, worauf sie sich mit dem $PbSO_4$ der Anode umsetzen: $PbSO_4 + 2H_2O + SO_4 = PbO_2 + 2H_2SO_4$, während an der Kathode die H'-Ionen der Schwefelsäure entladen werden u. der nasz. Wasserstoff mit dem $PbSO_4$ der Kathode sich umsetzt zu $Pb + H_2SO_4$; bei

Digitized by Google

der Entladung, d. h. wenn die geladenen Elektroden leitend verbunden werden, entsteht ein elekt. Strom, indem die Bleielektrode pos. $Pb^{\cdot\cdot}$-Ionen in die Lös. schickt u. dadurch neg. elekt. wird, während die Bleisuperoxydelektrode neg. PbO_2''-Ionen in Lös. schickt u. dadurch pos. elekt. wird.

Die $Pb^{\cdot\cdot}$-Ionen geben mit den SO_4''-Ionen der Schwefelsäure $PbSO_4$, die PbO_2''-Ionen mit den $2H^{\cdot}$-Ionen der Schwefelsäure, unter Mitwirkung weiterer $H^{\cdot}$- u. SO_4''-Ionen derselben, ebenfalls $PbSO_4$ nach der Formel $PbO_2'' + 2H^{\cdot} + 2H^{\cdot} + SO_4'' = PbSO_4 + 2H_2O$, u. alles so gebildete Bleisulfat schlägt sich auf den beiden Elektroden nieder.

Die durch den chem. Vorgang frei werdende chem. Energie geht nicht in allen Fällen vollkommen in elekt. Energie über, da der Umwandlungsgrad beeinflußt ist durch den Umstand, ob die elektromotorische Kraft der galv. Kette mit der Temp. zu oder abnimmt; wie bei der Umwandlung elekt. Energie in chem. Energie auch ein Teil der ersteren in Wärme übergeht, so finden auch bei der Umwandlung chem. Energie in elekt. Energie Wärmevorgänge statt; galv. Ketten, deren elektromotorische Kraft mit der Temp. abnimmt, verwandeln einen T. ihrer chem. Energie in Wärme; galv. Ketten, deren elektromotorische Kraft mit der Temp. wächst, erzeugen mehr elekt. Energie, als der von ihnen entwickelten chem. Energie entspricht, d. h. sie decken das Defizit durch Wärmeentnahme aus der Umgebung, arbeiten also unter Abkühlung.

Nimmt hingegen die elektromot. Kraft mit der Temp. weder zu noch ab, so wird die ganze chem. Energie in elekt. Energie übergeführt, wie dies in den umkehrbaren Ketten der Fall ist, weshalb man durch Herstellung dieser Ketten aus verschiedenen Metallen die chem. Energie des betr. Vorgangs durch die Stromstärke (also in Voltcoulombs), sowie die chem. Affinität der betr. Metalle durch die Spannung der Kette (also in Volts) messen kann (S. 157).

Nach S. 155 verläuft jeder ohne Zutritt fremder Energiearten von selbst erfolgende Naturvorgang (also auch jeder chem. Vorgang) in dem Sinne, daß er äußere Arbeit leisten kann, bzw. eine Abnahme der freien Energie erfolgt; da ferner jeder chem. Vorgang im Sinne der chem. Affinität erfolgt, so ist die Änderung der maximalen äußeren Arbeit als Maß der chem. Affinität anzusehen; da nun die Spannung einer umkehrbaren galv. Kette das Maß der äußeren Arbeit ist, welche der stromliefernde chem. Prozeß in maxima leisten kann (= der maximalen, äußeren Arbeit, S. 155), so ist die Spannung die unmittelbare Affinitätsgröße der betr. chem. Reaktion, vorausgesetzt, daß während des Verlaufs der betr. nicht Veränderungen im Wärmezustand der Kette eintreten.

Digitized by Google

Photochemie oder Beziehungen zwischen chem. Energie und strahlender Energie.

Unter strahlender Energie faßt man nicht nur die Ätherschwingungen zusammen, welche den sichtbaren Teil des Spektrums bilden, sondern auch die, welche dessen nichtsichtbaren, ultraroten oder ultravioletten Teil bilden.

Die strahlende Energie zeigt, wie S. 189 angegeben, auch vielfache Beziehungen zur elekt. Energie, was dadurch leicht erklärlich ist, daß die elekt. Wellen den Lichtwellen ganz analog sind; sie haben dieselbe Fortpflanzungsgeschw. u. sind ebenfalls Transversalwellen; beide Arten von Wellen sind also qualitativ nicht verschieden, sondern nur quantitativ, insofern Licht- (u. Wärme-) wellen nur mit Längen bis 0,06 mm beobachtet wurden, während elekt. Wellen Längen von mehreren Zentimetern bis Metern haben; man kann daher annehmen, daß Lichtwellen solche elekt. Wellen sind, welche vom Auge wahrgenommen werden (Elektromagnetische Lichttheorie).

1. Umwandlung von chem. Energie in strahlende Energie.

Die Vorgänge, bei denen chem. Energie in strahlende Energie verwandelt wird, sind schwer zu verfolgen, da man die in der Zeiteinheit entwickelte Lichtmenge messen muß; außerdem ist eine Trennung der rein chem. Strahlung von der sie begleitenden thermischen Strahlung kaum möglich; beginnt bei einem chem. Vorgang das Leuchten schon unter 400^0 oder liegt das Intensitätsmaximum des Leuchtens bei tiefen Temperaturen u. bei relativ kleinen Wellenlängen, so ist direkte Umsetzung chem. in strahlende Energie anzunehmen.

Jeder von Lichtentwicklung begleitete chem. Vorgang heißt Verbrennung; hierbei wird ein Teil der in den aufeinander einwirkenden Stoffen vorhandenen chem. Energie als Wärme u. Licht entbunden; meistens geht das Licht aber erst aus Wärme hervor, indem diese die Temp. der Stoffe so hoch steigert, daß von ihnen sichtbares Licht ausstrahlt; Licht kann aber auch durch direkte Umsetzung der freiwerdenden chem. Energie entstehen (Chemilumineszenz), wie die Helligkeit von brennendem Magnesium beweist, dessen Temp. nur gegen 1350^0 beträgt, aber 5000^0 betragen müßte, wenn die enorme Lichtentwicklung nur auf der durch die Temp. hervorgebrachten Strahlung beruhen würde; auch das

Digitized by Google

Licht, welches selbstleuchtende Organismen (Käfer, Bakterien) hervorbringen, beruht auf Chemilumineszenz, da dieselben keine Temperaturerhöhung zeigen; ferner das Leuchten des Phosphors in verd. Sauerstoff, das bei manchen Kristallisationen auftretende Leuchten org. u. anorg. Stoffe u. das manche chem. Vorgänge begleitende Leuchten.

Sämtliche Lumineszenz erzeugenden chem. Systeme sind heterogene (S. 167); die Lichtemission ist der Reaktionsgeschwindigkeit etwa proportional.

Jeder Stoff bedarf zu seiner Entzündung einer best., niedrigsten Temp., der Entzündungstemperatur; er brennt nur weiter, wenn bei der Verbrennung so viel Wärme entwickelt wird, daß dadurch neue Mengen des Stoffes die Entzündungstemperatur erreichen.

Manche Stoffe verbrennen mit Flamme, manche nur unter Erglühen; die Flamme ist ein durch den Verbrennungsvorgang zum Glühen erhitztes Gas, daher verbrennen nur solche Stoffe mit Flamme, welche brennbare Gase sind oder bei ihrer Verbrennung solche entwickeln.

Reine Kohle und Eisen verbrennen z. B. nur unter Glühen, weil sie dabei keine brennbaren Gase entwickeln. Holz, Steinkohle, Talg usw. verbrennen aber mit Flamme, weil sie unter dem Einflusse der Hitze gasförmige, brennbare Zersetzungsprodukte entwickeln.

Flammen sind leuchtend oder nichtleuchtend; die Leuchtkraft wird durch in der Flamme vorhandene, nicht vergaste, zur Glut erhitzte Stoffe bedingt und durch Erhöhung der Temp. oder der Dichte brennender Gase gesteigert.

Eine lichtschwache Flamme kann stark leuchtend werden, wenn man in dieselbe feste, nichtflüchtige Stoffe einführt (z. B. beim Glühlicht); daher leuchten alle Flammen, welche neben gasförmigen auch feste Verbrennungsprodukte geben; Zink und Magnesium verbrennen mit leuchtender Flamme, da ihre beim Verbrennen sich bildenden Oxyde nicht vergasbar sind und in der Flamme fein verteilt zur Weißglut erhitzt werden.

Kühlt man leuchtend brennende Gase ab, so verlieren sie an Leuchtkraft u. umgekehrt werden nichtleuchtende Gase leuchtend, wenn man sie vorher erhitzt; läßt man z. B. zu leuchtend brennenden Gasen nicht brennbare oder die Verbrennung nicht unterhaltende Gase (Stickstoff, Kohlendioxyd) zuströmen, so wird die Flamme nichtleuchtend, einerseits infolge der Verdünnung des brennenden Gases, anderseits infolge der durch das Zuströmen des kalten nichtbrennbaren Gases erfolgten Abkühlung.

Viele Stoffe, die in der Luft mit nichtleuchtender Flamme

Digitized by Google

brennen, tun dies z. B. in reinem Sauerstoff mit leuchtender Flamme, da dann die Flamme nicht durch den wärmebindenden Stickstoff der Luft abgekühlt wird u. daher eine höhere Temp. annimmt, ferner weil die Verbrennungsprodukte in Gefäßen nicht so rasch unter Wärmebindung verdampfen können, wie in freier Luft.

Das Leuchten der gewöhnlichen Leuchtmaterialien beruht darauf, daß in ihnen fein verteilter Kohlenstoff sich ausscheidet, welcher zur Weißglut erhitzt wird; man kann sich davon überzeugen, wenn man in die Flamme einen kalten Körper bringt, auf welchen sich dann der Kohlenstoff als Ruß absetzt.

Beim Glühlicht wird ein aus 99 Proz. Thorium- u. 1 Proz. Ceriumoxyd bestehendes Gewebe in einer nichtleuchtenden Flamme erhitzt, wodurch dasselbe leuchtend wird.

Sumpfgas, Wasserstoffgas, Kohlenoxydgas verbrennen mit nichtleuchtender Flamme, weil ihre Verbrennungsprodukte ausschließlich gasförmig sind; Acetylengas (C_2H_2) leuchtet dagegen sehr hell, da es im Mol. zweimal soviel Kohlenstoff als Sumpfgas (CH_4) enthält u. diese größere Menge Kohlenstoff, wenn nicht sehr viel Sauerstoff in die Flamme gelangt, nicht sofort verbrennt, sondern sich ausscheidet u. weißglühend wird.

Flammen bestehen aus einem Mantel von glühendem Gase, während im Innern der Flamme (wegen Mangel desjenigen Gases, welches die Flamme umgibt u. erhält) keine Verbrennung u. somit keine hohe Temp. eintreten kann; das Innere einer Flamme besteht aus unverbrannten Gasen und ist kalt.

Die gewöhnliche, leuchtende Flamme besteht aus 3 Teilen; der innere dunkle Teil besteht aus den noch unverbrannten Gasen (Kohlenwasserstoffen, besonders Äthylen), die sich eventuell durch Zersetzung des Wachses oder Talges usw. durch die Wärme bilden; hierauf folgt ein leuchtender Mantel, in welchem eine unvollständige Verbrennung stattfindet. Das Äthylen (C_2H_4) zerfällt hier zu Sumpfgas (CH_4) und Kohle (C); ersteres verbrennt vollständig, während die ausgeschiedene Kohle zu Weißglut erhitzt wird, da zu ihrer Verbrennung nicht genug Sauerstoff vorhanden ist; dieser Teil heißt Reduktionsflamme, weil sauerstoffhaltige Körper, in ihn eingeführt, ihren Sauerstoff an den Kohlenstoff abgeben.

In der äußersten, nicht leuchtenden, bläulichen Hülle, welche von Luft umgeben ist, findet vollständige Verbrennung des ausgeschiedenen Kohlenstoffs zu Kohlendioxyd statt. Die bläuliche Färbung rührt von dem entstandenen Kohlenoxyd her, welches hier zu Kohlendioxyd verbrennt; dieser Teil heißt Oxydationsflamme, weil in ihn eingeführte Stoffe sich dort oxydieren.

Die Temp. der versch. Flammen ist sehr ver-

Digitized by Google

schieden u. hängt nicht vom Leuchtvermögen ab, wie die kaum sichtbare, sehr heiße Knallgasflamme zeigt.

Leitet man in das Innere einer Leuchtgasflamme genügend Luft, so wird dieselbe infolge der jetzt eintretenden vollkommenen Verbrennung des die Leuchtkraft bedingenden, vorhandenen Kohlenstoffs nichtleuchtend, die Temp. der Flamme aber bedeutend höher; auf diesem Vorgang beruht die Konstruktion des Bunsenschen Gasbrenners, in welchem Leuchtgas, das sich in der Röhre des Brenners mit Luft mischt, zur Verbrennung gelangt.

Ähnlich ist die Wirkung des Lötrohres, einer Metallröhre, durch welche man Luft in eine Flamme bläst u. zugleich diese seitwärts auf den zu erhitzenden Stoff ablenkt; dieser wird oxydiert, wenn man ihn in den äußeren Teil der Flamme hält, da hier Sauerstoffüberschuß vorhanden ist, hingegen wird er reduziert, wenn man ihn in die innere, leuchtende Flamme hält, da hier reduzierender Kohlenstoff vorhanden ist.

Manche Salze erteilen einer nichtleuchtenden Flamme eine Färbung (da die Salze durch die Flamme zerlegt u. reduz. werden u. das Metall in Gasform übergeht), welche für das Metall des betr. Salzes charakt. ist; z. B. färben die Salze des Natriums die Flamme gelb, des Kaliums violett, des Baryums grün usw., so daß man dadurch viele Elemente in ihren Verb. nachweisen kann; sind jedoch mehrere flammenfärbende Elemente vorhanden, so kann die Farbe eines Elementes die der anderen verdecken, jedoch lassen sich dann die Elemente mit Hülfe der Spektra ihrer Gase in den betr. Flammen nebeneinander nachweisen.

Glühende Gase senden Strahlen von ganz bestimmter Wellenlänge aus, die von der chem. Natur der betr. Gase abhängen, aber von der Temp. in weiten Grenzen unabhängig sind u. charakt. Linien im Spektrum (S. 114) zeigen.

2. Umwandlung von strahlender Energie in chem. Energie.

Gewöhnlich ist die Aufnahme von Licht durch Stoffe mit einer Umsetzung der strahlenden Energie in thermische Energie verbunden u. wird als Lichtabsorption (S. 115) bezeichnet; häufig findet aber dabei auch eine Umwandlung in chem. Energie statt, welche photochem. Absorption heißt; dieselbe beruht fast in allen Fällen nur auf einer Änderung (u. zwar Beschleunigung) der Geschwindigkeit einer auch ohne Lichtzutritt möglichen chem. Reaktion; Vorgänge, die bis zu einem bestimmten Gleichgew. verlaufen u. also

Digitized by Google

umkehrbar wären (S. 162), d. h. solche, wo die im Lichte entstehenden Verb. im Dunkeln wieder in die Ausgangsprodukte verwandelt werden, sind nur vereinzelt bekannt. Die photochem. Vorgänge sind exothermisch oder endothermisch; bei ersteren scheint (da keine Energie verbraucht, sondern sogar in der Form von Wärme frei wird) das Licht die chem. Vorgänge nur einzuleiten u. nach Art eines Katalysators zu beschleunigen.

Dem Wesen nach sind die durch strahlende Energie bewirkten chem. Vorgänge sehr mannigfaltig; teils erfolgen isomere Umlagerungen (Maleïnsäure wird Fumarsäure, Allozimtsäure wird Zimtsäure, gelber Phosphor wird roter, gelbes Merkurijodid wird rotes, monokliner Schwefel wird amorpher, gelbes Arsen oder Antimon werden schwarzes usw.), teils finden chem. Vereinigungen statt (z. B. von $H + Cl$ zu HCl, welcher Vorgang auch in der Aktinometrie benützt wird) oder es erfolgen chem. Zersetzungen, z. B. des Phosphorwasserstoffs unter Abscheidung von Phosphor, die Bildung von leichtreduzierbaren, noch nicht genau gekannten Verb. aus den Silberhaloiden (Anw. in der Photographie u. Aktinometrie); ferner können Oxydationen oder Reduktionen eintreten, z. B. das Ausbleichen vieler natürlicher u. künstlicher Farbstoffe, sowie das Dunklerfärben mancher Stoffe (z. B. der menschlichen Haut, des ligninhaltigen Papiers).

Der wichtigste photochem. Prozeß ist die durch das Sonnenlicht bewirkte Assimilation in den chlorophyllhaltigen Pflanzen, in denen die strahlende Energie der Sonne in Form chem. Energie aufgespeichert wird, indem aus dem von den Pflanzen aus der Luft aufgenommenen Kohlendioxyd unter Mitwirkung von Wasser u. unter Sauerstoffabgabe die energiereichen Kohlehydrate (Stärke, Zucker usw.) entstehen.

Anderseits hemmen die Sonnenstrahlen die Lebensfunktionen der kein Chlorophyll enthaltenden Pflanzen (der Pilze) oder zerstören dieselben sogar häufig (z. B. viele krankheitserregende Bakterien).

Immer, wenn Lichtstrahlen chem. Vorgänge erzeugen sollen, müssen sie von den betr. Stoffen absorbiert werden, denn weder dem durchgelassenen noch dem reflektierten Teile des Lichtes kommt chem. Wirkung zu.

Durch Versuche, welche mit sog. Aktinometern (s. oben) angestellt wurden, ist festgestellt, daß die chem. Wirkung des

Digitized by Google

Lichtes seiner Stärke proportional ist u. daß der photochem. Effekt der absorbierten Strahlen im allgemeinen proportional ist der Lichtmenge, d. h. dem Produkte aus Intensität u. Dauer der Strahlung.

Die versch. Lichtstrahlen zeigen versch. chem. Wirkung; rote Strahlen zeigen sich in sehr vielen Fällen unwirksam, während blaue u. violette Strahlen u. noch mehr die unsichtbaren, ultravioletten Strahlen starke chem. Wirkung ausüben; die Assimilation des Kohlendioxyds in den Pflanzen ist hingegen am kräftigsten im roten u. gelben Lichte, so daß also das Strahlengebiet, in welchem die größte chem. Wirkung entfaltet wird, bei versch. chem. Vorgängen ein ganz versch. sein kann.

Die Erscheinung, daß die chem. Wirkung des Lichtes häufig nicht sofort nach der Absorption, sondern erst nach einiger Zeit ihre größte Intensität erreicht, heißt photochemische Induktion.

Die chem. Empfindlichkeit gewisser Stoffe für solche Lichtstrahlen, welche sie in reinem Zustande nur in geringem Maße aufnehmen, läßt sich durch Zusatz anderer Stoffe bedeutend steigern (Opt. Sensibilisation); diese katalytische Wirkung findet namentlich in der Photographie Anw., um die Silberhaloide auch für rote u. gelbe Farben lichtempfindlich zu machen (farbenempfindliche, photograph. Platten).

Gewisse Stoffe können, lichtempfindlichen Stoffen beigemengt, deren Reaktionsgeschw. dadurch steigern, daß sie bei der chem. Reaktion entstehende Stoffe chem. binden u. dadurch eine Rückbildung der durch das Licht zuerst erzeugten Produkte, d. h. eine im Lichte mögliche, umkehrbare Reaktionen, verhindern (Chem. Sensibilisation).

Radiochemie oder Beziehungen zwischen chem. Energie und der vom Radium ausgestrahlten Energie und ähnlichen Energien.

Wie S. 195 erwähnt, sind die Elektrizitätsquanten, welche sich mit je einer Valenz eines Atoms oder einer Atomgruppe bei deren Ionenbildung verbinden, als die Elektronen genannten Atome zweier Elemente zu betrachten.

Zur Annahme der Existenz der Elektronen führen auch die Forschungen über die versch. Eigensch. der bei der elekt. Entladung in verd. Gasen auftretenden Kathoden-, Kanal- u. Röntgenstrahlen, sowie über die von radioaktiven Stoffen ausgehenden Strahlungen.

Digitized by Google

Wenn die strahlende Energie der Sonne eine bestimmte Zeit braucht, um zur Erde zu gelangen, so muß man annehmen, daß sie in der Zwischenzeit an irgend einem Stoffe haftet, d. h. der Weltäther, der Träger der Lichtwellen u. der elektromagnetischen Wellen (S. 209), muß ebenso ein Stoff sein, wie die chem. Materie als Träger der chem. Energie. Zwischen den im Verhältnis zum Weltäther grobmateriellen kleinsten Teilchen der chem. Materie, den Atomen, u. den materiellen Teilchen des Weltäthers bilden die materiellen Teilchen der Elektronen u. der Emanation (S. 217) gewissermaßen den Übergang u. es liegt die Annahme nahe, daß die Eigensch. aller chem. Materie auf die der Materie des Weltäthers, als des leichtesten Elements, zurückzuführen sind; die Atome sind dann Ätherwirbel, welche eine selbständige Existenz führen u. wie Rauchringe des Tabaks unteilbar sein können, ohne daß sich aus der Annahme ihrer Unteilbarkeit ein Widerspruch gegen die Annahme einer unbegrenzten Teilbarkeit der Materie ergibt.

Die Kathodenstrahlen, d. h. die Strahlen, welche eine in einer evakuierten Röhre befindliche Kathode unter dem Einflusse hoher elekt. Spannung aussendet, bestehen aus neg. Elekt., die mit großer Geschwindigkeit fortgeschleudert wird; diese fortgeschleuderten Elektrizitätsteilchen müssen neg. Elektronen, also materieller Art sein, da sie bei ihrer Bewegung eine lebendige Kraft haben, Glas nicht durchdringen, getroffene Flächen erwärmen, vom Magneten abgelenkt werden usw.; aus der Ablenkung aus ihrer geraden Bahn, welche diese Elektronen erleiden, wenn sie in ein magnetisches oder elekt. Feld gelangen, hat man unter Berücksichtigung ihrer Geschw. die Masse eines Elektrons auf etwa 1/2000 von der des Wasserstoffatoms berechnet.

Es können also die neg. Elektronen auch ohne an chem. Atome oder Atomgruppen gebunden zu sein, existieren u. man muß daraus schließen, daß auch die pos. Elektronen und die Neutronen (S. 195) frei existieren können, jedoch ist deren Isolierung noch nicht mit Sicherheit gelungen.

Auf ihrem Wege durch die Luft addieren sich die Elektronen zu den Gasmol. der Luft u. bilden sog. Luftionen; hierdurch wird die Luft elekt. leitend und diese Leitfähigkeit, sowie die Eigenschaft, daß Luftionen, ebenso wie Staubteilchen, aus der mit Wasserdämpfen übersättigten Luft Wasser als Nebel kondensieren, sind wichtige Reagenzien auf das Vorhandensein von Elektronen in Luft u. anderen Gasen.

Die Kathodenstrahlen bringen zahlreiche Stoffe zum Leuchten

Digitized by Google

(Fluoreszieren), die glänzendste Fluoreszenz zeigen Rubin und Diamant. Spuren gewisser Stoffe können viele reine Verb. (namentlich Mineralien) im Kathodenlichte zum Leuchten bringen, sobald die Beimengungen aber größer werden, hört das Leuchten auf; auch das Leuchten der verd. Gase ist eine Fluoreszenzerscheinung und nicht auf die Temp. in der Entladungsröhre zurückzuführen. Die Fluoreszenz kommt wahrscheinlich dadurch zustande, daß die Elektronen der Kathodenstrahlen die Valenzladungen der Mol. so stark erschüttern, daß diese Lichtstrahlen aussenden.

Mit den Fluoreszenzerscheinungen treten stets chem. Vorgänge auf u. zwar meistens Reduktionserscheinungen; Merkuri- u. Ferrichlorid geben Merkuro- u. Ferrochlorid, Kuprooxyd Kupfer, Silberhaloide geben Silbersubhaloide; die Alkalihaloide werden verschiedenartig gefärbt (sog. Nachfarben), ebenso Schwefel u. einige org. Verb., versch. Säuren u. Salze usw., jedoch verschwinden die Farben im Tageslichte oder beim Erwärmen bald wieder.

Die Kanalstrahlen, d. h. die Strahlen, welche von der Anode der evakuierten Röhre ausgehen, bestehen aus einer Verb. des in der Röhre enthaltenen Gases mit pos. Elektronen; dieselben erregen, wie die Kathodenstrahlen, meistens Fluoreszenz, aber schwächer wie diese, u. wirken ferner reduzierend u. bei Gegenwart von Sauerstoff auf viele Metalle oxydierend, indem sie die Sauerstoffmol. spalten.

Die Röntgenstrahlen, d. h. die Strahlen, welche durch Auftreffen von Kathodenstrahlen auf die Wand der evakuierten Glasröhre oder auf andere Stoffe (z. B. auf Platinblech) entstehen, sind jedenfalls nicht Elektronen, sondern durch den Anprall der Elektronen der Kathodenstrahlen an die Glaswand der evakuierten Röhre in dem Raume außerhalb derselben erzeugte Ätherwellen, welche noch kleiner wie die des Lichtes sind; dementspr. können sie, im Gegensatz zu den Kathodenstrahlen u. Kanalstrahlen, Glaswände durchdringen u. werden vom Magneten nicht abgelenkt, während sie sich chem. diesen Strahlen sehr ähnlich verhalten.

Die Becquerelstrahlen, d. h. die Strahlen, welche vom Radium, Uran, Thorium usw. ausgestrahlt werden, entstehen wahrscheinlich dadurch, daß diese Substanzen unter Zerfall ihrer Mol. fortwährend Elektronen aussenden; das Vermögen, solche Strahlen auszusenden, heißt Radioaktivität und die betr. Stoffe heißen radioaktive. Man unterscheidet α-, β- u. γ-Strahlen; α-Strahlen werden schon von dünnen Metallplatten zurückgehalten u. scheinen aus pos. Elektronen zu bestehen; β-Strahlen durchdringen dickere Metallplatten u.

Digitized by Google

verhalten sich wie die Kathodenstrahlen (nur ist ihre Geschwindigkeit größer), so daß man annehmen muß, daß diese Strahlen ebenfalls aus neg. Elektronen bestehen; γ-Strahlen durchdringen dicke Metallplatten, werden vom Magneten nicht abgelenkt u. scheinen den Röntgenstrahlen nahe zu stehen.

Neben den Becquerelstrahlen senden radioaktive Stoffe noch ein unsichtbares, radioaktives Etwas aus, Emanation genannt; dasselbe verhält sich wie ein Gas, welches, obwohl seine Mengen so gering sind, daß sie nicht wägbar sind, starke pos. elekt. Wirkungen ausübt; die materielle Natur der Emanation ergibt sich daraus, daß wenn man Emanation enthaltende Luft auf -153^0 abkühlt, die entweichende Luft sie nicht mehr enthält, da die Emanation gefriert, wobei man allerdings ihre geringe Menge nicht sehen kann. Während Becquerelstrahlen von entgegenstehenden Wänden absorbiert oder durchgelassen werden, vermag die Emanation, wie andere Gase, nur poröse Stoffe zu durchdringen; läßt man über Stoffe, welche die Emanation aussenden, Gase strömen, so wird sie von diesen fortgeführt, ferner geht sie auf alle Gegenstände, welche mit ihr in Berührung kommen, über, jedoch verschwindet sie bald von denselben. Aus der Diffusionsgeschw. (S. 132) der Emanation kommt derselben ein Atomgew. von 160—200 zu und nach ihrer chem. Indifferenz gehört sie, als das Element „Emanium" betrachtet, zur Argongruppe.

Die in ein evakuiertes Glasrohr eingeschmolzene Emanation verschwindet bald, scheint sich also selbst zu zerstören, was ein Widerspruch gegen das Gesetz der Erhaltung des Stoffes (S. 9) wäre; untersucht man aber nach längerer Zeit den Inhalt der Röhre spektralanalytisch, so findet man das vorher nicht vorhandene Spektrum des Elements Helium, so daß es den Anschein hat, daß hier die Umwandlung eines Elements in ein anderes stattgefunden hat, bzw. daß Helium indirekt aus dem die Emanation liefernden Radium entstanden ist; eine endgültige Bestätigung dieser Annahme würde von fundamentaler Bedeutung für die Chemie sein.

Digitized by Google

Register.

ä = a, ö = o, ü = u.

Ableitungselektrode 200.
Absoluter Nullpunkt 107.
Absorption 127.
— photochem. 212.
Absorptionsspektrum 114.
Achsen der Kristalle 87.
Addition 151.
Adsorption 126.
Äquivalenz 44.
Äquimolekular 145.
Äquivalentgewichte 11. 44. 191.
Affinität 8. 157. 184. 208.
Affinitätsdruck 176.
— größe 157.
— konstante 157.
Affinität der Säuren 144.
Affinität u. Energie 157.
— Wesen derselben 150.
— u. Wärmemenge 176.
Aggregatzustand 16.
— u. Freiheiten 166.
— Änderung 17.
Aktinometrie 213.
Aktivität, optische 94.
Akkumulator 207.
Allotropie 46.
Amorph 87.
Analyse 2. 70.
— elektrolyt. 197.
— durch Polarisation 103.
Anode 188.
Anionen 139. 140. 188.
Antiisomerie 65.
Arbeit, Prinzip der größten 179.
— äußere 155.
— maximale 155.
— des elekt. Stroms 198.
Arbeitsleistung 154.
Arrhenius, Theorie von 139.
Arten chem. Vorgänge 150.
Asymmetrie der C-Atome 59.
Assoziation 137.
Atome 14.
— Wertigkeit der 38.
Atomgewicht 15. 30. 33.
— u. Eigensch. 118.
— absolutes 18.
— Einheit 22. 31. 33.
— relatives 18.
— Kontrolle 31.
— Tabelle 36.
Atomgewichtsbestimmung aus dem Molekulargew. 32.
— aus der spez. Wärme 34.
— aus dem Isomorphismus 35.
— aus dem period. System 121.
Atomigkeit 39.
Atomrefraktion 99.
Atomringe, Isomerie 50.
Atomverkettung 40.
Atomvolum 92.
Atomwärme 34.
Atomtheorie 15.
Aufbau des Moleküls 38.
— — Stoffes 14.
— — Moleküls, Bestim. 66.
Auflösungsgeschw. 171.
Ausbildungsrichtung, Krist. 87.
Außenvolum der Atome 110.
Avidität 144.
Avogadrosche Hypothese 20.
Axialsymmetrie 63.
Baeyersche Benzolformel 43.
— Spannungstheorie 64.
Baryumsuperoxyd, Dissoz. 181.
Basizität, Bestim. 193.
Basen 144.
Becquerelstrahlen 216.

Digitized by Google

Benzolformeln 43.
— kern 50.
Berechnung der Dissoz. 182.
Berührungselekt. 199.
Berthelots Prinzip 179.
Bestandt. des Gleichgew. 165.
Bestimm. des Atomgew. 30.
— des Molekulargew. 18.
Bewegungsenergie 158.
Bildungswärme 145.
Bindungsarten der Atome 40. 43.
Birotation 102.
Bleisammler 207.
Bodenkörper 129.
Bombe, kalorim. 177.
Boylesches Gasgesetz 20. 107.
Brechungsindex 99.
Brechungskoeffizient 99.
Brechungsvermögen 99.
Buchstaben, griechische 49. 53. 54.
— lateinische 51. 55.
Bunsenbrenner 212.
Cal. 177.
Carnot-Clausiusscher Satz 155.
Chateliers Prinzip 163.
Chemie 1.
— angewandte 2.
— analytische 2.
— allgemeine 3.
— anorganische 3.
— organische 3.
— physikalische 3.
— reine 2.
— synthetische 2.
— systematische 3.
— spezielle 3.
— theoretische 3.
Chemilumineszenz 209.
Chem. Energie u. Wärmen. 87.
— — u. elekt. Energie 184.
— — u. strahlende" Energie 209.
Chlorammonium, Dissoz. 182.
Chlorstickst., Bildungswärme 184.
Chlorwasserst., Bildungswärme 183.
Cisform 63.
Claussche Benzolformel 43.
Cisisomerie 63.
Coulomb 190.
Daltons Atomtheorie 15.
— Gesetz 125.
Daltonsches Gasgesetz 20.
Dampf, gesättigter 105.
— ungesättigter 105.
— u. Gas, Definition 105.
Dampfdichte der Gase 110.
Dampfdruck 27. 105.
— fester Stoffe 90.
Dampfdruckerniedrigung 26.
Dampfspannung 105.
Dampftension 105.
Daniellsche Ketten 204.
Deprez-Troutonsche Regel 81.
Desmotropie 55.
Destillation 127.
— fraktionierte 127.
— trockene 127.
— v. Mischungen 130.
— wiederholte 127.
Dialyse 133.
Dialysator 133.
Dichte u. spezif. Gew. 110.
Dielektrika 185.
Dielektrizitätskonstante 186.
Diffusion 123. 132.
Diffusionsgeschwindigkeit 132.
Dimorph 89.
Dissoziation 151. 180.
— bei Zusatz d. Spaltprod. 181.
— Berechnung 182.
— elektrolytische 138.
— — Grad derselben 141. 194.
— — Energiequelle 139.
— — u. therm. 138.
— Erklärung 182.
— Gleichgewicht 181.
— hydrolytische 145.
— thermische 180.
— Verminderung 181. 182.
Dissoziations-druck 181.
— konstante 163.
— spannung 181.
— tension 181.
Dissoziationswärme 177.
Doppelsalze 146.
Drehung der Polarisationsebene 100.
— magnetische 103.
Drehungsvermögen 102.

Digitized by Google

Drehungswinkel 102.
Druck, kritischer 105.
— osmotischer 25, 137.
— u. Reaktionsgeschw. 84.
— Gleichgewicht 164.
— — Zusammenhang mit Dampfdruckerniedrig. usw. 136.
Druckvermehrung, Dissoz. 182.
Dulong-Petitsches Gesetz 34.
Dynamik, chem. 3. 149. 152.
Dyne 157.
Eigenschaften 83.
— additive 84.
— kolligative 84.
— konstitutive 85.
— opt. 94. 98. 100. 113.
— der Elemente als Funktionen der Atomgewichte 23.
Einatomigkeit der Metallmol. 21.
Einheit für Bestimmung des Atom- u. Molekulargew. 22.
— für das spezif. Gew. der Gase 110.
Eisenoxyd u. Wasserstoff 161.
— u. Wasserdampf 161.
Elemente 4.
— galvan. 200.
— Tabelle der 36.
— unentdeckte 5. 121.
Elektroaffinität 194.
— Reihenfolge bei Metallen 194.
Elektrochemie 154. 184.
Elektroden 187.
Elektronen 195. 214.
Elektrolyse 187. 196.
— des Wassers 190.
Elektrolyte 137. 185.
— Spaltung 138.
Emanation 217.
Emanium 217.
Emissionsspektrum 114.
Enantiomorphie 60.
Enantiotropie 88.
Endo- 53.
Energetik 3. 149.
Energie 6. 9. 154.
— chem. 9. 157.
— — Umwandlung 175. 183. 199. 209.
— elekt. Umwandlung 186.
Energie, freie 155
— — Faktoren 156.
— gebundene 155.
— mechan. 158.
— strahlende, Umwandlung 209.
— therm. 176.
— u. Affinität 157.
Energie-arten 154.
— einheiten 156.
Endothermisch 177.
Entionisierungstendenz 203.
— u. osmot. Druck 203.
Entladung, elekt., chem. Wirkung 186.
Entladungsspannung, elekt. 198.
Entropie 155.
Entstehungszustand 8.
Entzündungstemperatur 210.
Enzyme 174.
— anorganische 134. 175.
Erdkruste, Zusammensetzung 5.
Erforschung der Konst. 66.
— — Konfig. 77.
Erg 157.
Erhaltung der Kraft 9.
— des Stoffes 9.
Ersatzgewichte 11. 44. 191.
Erschütterung, mech. 6.
Erstarrungspunkt 90.
Erstarrungswärme 91.
Esterbildung, unvollk. 161.
— vollkommene 162.
Eutektisch 126.
Exothermisch 177.
Exotropie 53.
Expansivkraft 103.
Explosion 183.
Familien d. period. Syst. 118.
Faktoren d. Energie 156.
Färbung, Ionen als Ursache 143.
Färbung der Flamme 212.
Faradays Gesetz 190.
Farbstoffe als Indikatoren 148.
Fermente 174.
Flamme 210.
— Färbung 212.
— Leuchtkraft 210.
— Struktur 211.
— Temperatur 211.

Digitized by Google

Flammenbogen, elekt. chem. Wirkung 187.
Flächenenergie 158.
Flüssigkeiten, Diffusion 132.
Formeln, atomistische 37.
— chemische 36.
— empirische 37.
— rationelle 41.
— stereochemische 57.
Freiheiten 166.
— Bestimmung 168.
Freiheitsgrade 166.
Fugazität 203.
Funktionen, periodische 118.
Galvanoplastik 197.
Galvanostegie 197.
Gas, spez. Gewichtsbest. 111.
Gasdichte 110.
— abnorme 181.
Gasdruck 104.
Gase 103.
— Berechnung auf Vol. u. Gew. 111.
— Diffusion 124.
— glühende 210.
Gase, krit. Druck u. Temp. 105.
— Litergewicht 111.
— Normalvolum 110.
— Spektra 114.
— spezif. Gewicht 110.
— Verflüssigung 105.
— Volumverhältnisse 110.
Gasgesetze 107.
Gaskonstante 108. 112.
Gasspannung 104.
Gastension 104.
Gastheorie, kinetische 104.
Gasvolumina 107.
— Verbindung derselben 13.
Gay-Lussacsches Gasgesetz 20. 107.
— Volumgesetz 13.
Gebilde, chemisches 159.
Gefrierpunkt 90.
— absoluter 107.
Gefrierpunktserniedrigung 26.
Gegenstromapparat 106.
Gelatinoide 133.
Gele 134.
Gemenge, chem. 122.
Gemenge, homogene 122.
— eutektische 126.
— konstant siedende 130.
— isomorphe 89.
— mechanische 1. 122.
— physikalische 1. 122.
Geschwindigkeitskonstante 160.
Gesetz d. Erhaltung d. Energie 9.
— — — des Stoffs 9.
— — konst. Proportionen 9.
— — Konstanz der Kantenwinkel 86.
— — einfachen Volumenverhältnisse 12. 21.
— — multiplen Proportionen 11.
— — Massenwirkung 158.
— — paaren Atomzahlen 30.
— — Phasen 165.
— — Thermoneutralität 145.
— periodisches 118.
— von Dalton 125.
— — Dulong-Petit 34.
— — Faraday 190. 195.
— — Guldberg-Waage 158.
— — Heß 179.
— — Henry-Dalton 128.
— — Joule 185.
— — Kirchhoff 115.
— — Lavoisier u. Laplace 179.
— — Widerstand gegen den Zwang 163.
— — Ohm 185.
— — Neumann-Joule 95.
Gesetze, stöchiometrische 9.
Geschwindigkeitskoeffizient 171.
Gewicht, spez. der Gase 110.
— — fester Stoffe 92.
— — flüssiger Stoffe 98.
— — u. Dichte 92.
— — u. Konst. 98.
Gewichtsverhält., Konstanz d. 9.
Gibbsches Phasengesetz 164.
Gleichung, chemische 37.
— thermochem. 178.
Gleichgewicht, bewegliches 163.
— Bestandteile 165.
— chem. 158.
— dynam. 152.
— elektrol. 142.
— Einteilung d. heterogenen 168.

Digitized by Google

Gleichgewicht erster, zweiter usw. Ordg. 167.
— Freiheiten 166.
— fest. Stoffe 167.
— homogenes 167.
— heterogenes 167.
— inhomogenes 167.
— kondensiertes 167.
— Ordnungen 167.
— statisches 152.
— Stoffe oder Bestandt. 165.
— Phasen 165.
— und feste Stoffe 160.
— variables 168.
— vollkommenes 161.
Gleichgewichtsverhältnisse bei chem. Vorgängen 8. 158.
— bei elektrolyt. Dissoz. 142.
Glühlicht 211.
Grammatom 92.
Grammäquivalent 191.
Grammkalorie 177.
Grammolekül 93.
Grammvolum 92. 112.
Grundgesetze, chem. 9.
Guldberg-Waagesches Ges. 158.
Haftintensität 194.
Hauptsätze d. Wärmetheorie 9. 155.
Hemirotation 102.
Heßsches Gesetz 179.
Henry-Daltonsches Gesetz 128.
Heteromorphie 88.
Hinderung, sterische 66.
Hittorfs Überführungszahl 193.
Hydrogele 134.
Hydrolyse 146.
Hydratationswärme 177.
Hypothese 14.
— Avogadrosche 20.
Inaktivität, opt. 101.
Indikatoren 148.
Induktion, photochem. 214.
Intensitätsfaktor 156.
Ionen 139.
— Äquivalentgew. 191.
— Bezeichnung 139.
— Elektroaffinität 194.
— elek. Ladung 188.
— — — Ursache 189.
Ionen, elekt. Leitfähigkeit 192.
— Elektrizitätsmenge 190.
— Farbe 143.
— Haftintensität 193.
— komplexe 147.
— ladung, Größe 192.
— Reaktion 143.
— Stärke 194.
— Transport der Elekt. 190.
— Trennung 188.
— und Gleichgew. 142.
— Unterschied von Atomen 141.
— Ursache d. freien Exist. 141.
— Wanderung 188.
— Wertigkeit 140. 192.
Ionentheorie 139.
Ionenvermehrung, Einfluß 142.
Ionisierungsdruck 201.
Isolatoren 185.
Isomerie 46.
— aliph. Kohlenstoffverb. 47.
— axialsym. 63.
— der Additionsprod. 52.
— geometrische 63.
— gemischte 53.
— gesättigter Verbind. 48. 58.
— im engeren Sinne 47.
— — weiteren Sinne 47.
— Kohlenstoffverb. 47.
— kond. Verb. 54.
— optische 56.
— plansym. 63.
— physik. 56.
— ringförm. Kohlenstoffverb. 50. 63.
— Spiegelbild. 60.
— Stickstoffverb. 65.
— ungesättigter Verb. 49. 62.
— von Nichtkohlenstoffverb. 66.
Isomorphismus 35. 89.
Isotonie 27.
Jod, Dissoziation 181.
Jodwasserstoff, Dissoz. 181.
Joule-Neumannsches Gesetz 95.
Kaliumsulfat, Elektrolyse 190.
Kalorie 177.
Kalorimeter 177.
Kältemischung 129.
Kanalstrahlen 216.
Kapazitätsfaktor 156.

Digitized by Google

Kapillaritätskonstaten 97.
Katalysatoren 173.
Katalyse 173.
— durch Licht 213.
Kataphorese 199.
Kathode 188.
Kathodenstrahlen 215.
Kationen 139. 140. 188.
Kekules Benzolformel 43.
Kernisomerie 51.
Kernvolum 17.
Kette, Daniellsche 204.
— Bunsen- 207.
— Clark- 207.
— Flüss.- 200.
— Gas- 205.
— galvan., Theorie 200.
— Konzentrations- 204.
— Leclanché- 207.
— umkehrbare 206.
— nichtumkehrbare 206.
— polarisierbare 206.
— unpolarisierbare 206.
— Voltasche 203.
— Weston- 206.
Kettenisomerien 48.
Kilogrammkalorie 177.
Kinetik, chem. 3. 149.
Kirchhoffsches Gesetz 115.
Koexistenz, Prinzip der 172.
Kohäsion 16.
Kohlenstoffatome, asym. 59.
— Bindungsfähigkeit 41.
— in Ringen 43.
— Rotierung 61.
— verkettete 42.
— Tetraederform ihrer Valenzen 58.
Kohlenstoffringe 43.
— kond. 44.
Kolloide 133.
Komplex 147.
Komplexanionen 148.
— kationen 148.
Komponenten d. Gleichgew. 165.
Kondensation 75.
Konfiguration 57.
— Erforschung 77.
Konstanz d. Gewichtsverhältn. 10.
Konstitution 40.
Konstitution, anorg. Verb. 67.
— org. Verb. 70.
— Erforschung 66.
— u. Lichtbrechung 98.
— u. Lichtdrehung 98.
— u. Schmelzpunkt 91.
— u. Siedepunkt 96.
— u. Spektra 115.
— u. spezif. Gew. 93.
Konstitutionsformeln 41. 66.
Konzentration der Massen 8.
Körper 2.
Kovolum 17.
Kraft, dissoz. 189. 199.
— elektromot. 202.
— — u. Lösungstension 203.
Kristalle 86.
— flüssige 87.
— opt. Achsen 94.
Kristallachsen 87.
Kristallkeime 70. 129.
Kristallinisch 87.
Kristalloide 132.
Kristallographie 87.
Kristallsysteme 87.
Kryohydrate 126.
Lackmusfarbstoff 148.
Lavoisier-Laplace, Gesetz 179.
Le Bel-van't Hoffsche Theorie 58.
Le Chateliers Prinzip 163.
Legierungen 125.
Leiter, elekt. 184.
Leitfähigkeit, elekt. 185.
— äquivalente 193.
— molekulare 193.
Leuchten, Ursache 210.
Leuchtkraft 212.
Licht, s. strahlende Energie 209.
— polarisiertes 100.
Lichtabsorption 212.
Lichtbrechung fester Stoffe 94.
— in Krist. 94.
— u. Kristallgestalt 89.
— u. Konst. 99.
Lichtdrehung fester Stoffe 94.
— flüss. Stoffe 100.
— gasförm. Stoffe 114.
— u. Kristallgestalt 59.
— u. Konst. 100.
Lindes Apparat 106.

Digitized by Google

Lichttheorie, elektromagn. 209.
Lichtwirkung, photochem. 212.
Löslichkeit 124.
Löslichkeitsprodukt 163.
Löslichkeitsverminderung durch Ionenvermehrung 142.
Lösungen 122.
— chem. 123.
— feste 125.
— flüssige 123.
— gasförmige 124.
— gesättigte 124.
— im engeren Sinne 123.
— kolloidale 133.
— fester Stoffe in Flüss. 128.
— übersättigte 124. 129.
— ungesättigte 124.
— verdünnte 124. 131.
— von Flüssigkeiten 126.
— von Gasen in Flüss. 127.
Lösungsdruck 128. 201.
Lösungselektrode 200.
Lösungsmittel 123.
Lösungstension 201.
Lösungswärme 177.
Lötrohr 212.
Luftionen 215.
Lumineszenz 210.
Magnetische Drehung 93.
Mariottesches Gesetz 20. 107.
Masse, aktive 171. 203.
Massenwirkungsgesetz 158.
Materie 2.
Maximalvalenz 39.
Mechanochemie 154.
Membran, halbdurchlässige 135.
— semipermeable 135.
Mengenverhältnisse bei chem. Vorgängen 9.
Meßkunst, chem. 3.
Metaisomerie 51.
Metallnebel 134.
Metalle, Lösungstensionsreihe 195. 202.
— Spannungsreihe 195.
Metallmol., Einatomigkeit 21.
Metallurgie, elektr. 196.
Metamerie 47. 51.
Methode, analyt. u. synth. der Konstitutionserforsch. 67. 70. 72.
Methode, physikalische der Konstitutionserforschung 77.
— spezielle der Konstitutionserforschung 76.
Methylorange, Indikator 148.
Mischungskalorimeter 177.
Mischkristalle 35. 89.
Modifik., allotropische 46.
Mol 93.
Moleküle 15.
— Aufbau 38.
— asymmetrische 61.
— d. Elemente 20.
— — Metalle 21.
— einatomige 20.
— komplexe 19.
— symmetrische 61.
Molekularaggregate 16.
Molekularformel 37. 41.
— empirische 37.
— rationelle 41.
Molekulargew. 15. 18.
— absolutes 18.
— Bestimmung 18. 24. 27.
— — auf chem. Wege 28.
— — — physik. Wege 19.
— — nach V. Meyer 24.
— — — A. W. Hofmann 25.
— — Korrektur 19.
— Einheit 22.
— lösl. Stoffe 25.
— nicht unverändert lösl. oder vergasbarer Stoffe 28.
— schwer vergasbarer Stoffe 28.
— vergasbarer Stoffe 22.
— von Basen 28.
— von indifferenten Stoffen 29.
— von Säuren 29.
Molekularrefraktion 99.
Molekularverb. 41.
Molekularvolum 92.
Molekularwärme 93.
Molvolum 93.
Monotropie 88.
Multirotation 102.
Mutterlauge 129.
Nachfarben 216.
Naturbeschreibung 1.
Naturlehre 1.
Naturwissenschaften 1.

Digitized by Google

Nebengruppen d. per. Syst. 119.
Nernstsche Theorie der galv. Ketten 201.
Neutralisation 144.
Neutralisationswärme 145.
Neutronen 215.
Nichtleiter, elekt. 184.
Normalvolum der Gase 111.
Nullpunkt, absol. 107.
Oberflächenenergie 98.
Oberflächenspannung 97.
Ofen, elektrischer 185.
Optische Aktiv. 94.
Ordnungen des Gleichgew. 167.
Organisch 4.
Organisiert 4.
Orthoisomerie 51.
Ortsisomerie 48. 50.
Osmose 132.
Osmotischer Druck 25. 135.
Oxydationsflamme 211.
Oxydationsketten 205.
Palladiumwasserstoff 168.
Paraisomerie 51.
Partialdruck 125.
Perioden 118.
Periodisches System 118.
Phasen 165.
— konstanter Konz. 165.
— verändert. Konz. 165.
Phasenregel 167.
— zweck 167. 168.
Phasenzahl, Feststellung 168.
Phenolphtalein, Indikator 148.
Photochemie 154. 209.
Physik 2.
Plansymmetrie 63.
Polarisation 100.
— galvanische 207.
— magnetische 103.
— optische 56.
— u. Konstitution 103.
Polarisationsebene, Drehung 94.
Potential 156.
Polymerie 47.
Polymerisation 75. 151.
Polymorphie 88.
Prinzip der größten Arbeit von Bertholet 179.
— der Koexistenz 172.
Prinzip des beweg. Gleichgew. v. vant'Hoff-Le Chatelier 163.
— d. Vermehrung d. Entropie 155.
— du travail maximum 179.
Prozesse, analyt. 6.
— chem. 5.
— sekund. 190.
— synth. 6.
Pseudolösung 134.
Pseudomerie 55.
Punkt, eutekt. 126.
— kritischer 166.
Radioaktivität 216.
Radiochemie 154. 214.
Radikale 67.
Raumisomerie 60.
Razemie 101.
Reaktionen, alkalische 144.
— basische 144. 146.
— chemische 5.
— der Ionen 143. 144.
— endothermische 178.
— exothermische 178.
— inverse 160. 162.
— molekulare 171.
— neutrale 144.
— reversible 160.
— saure 144. 146.
— umkehrbare 160.
Reagenzien 6.
Reaktionsgeschw. 152. 169.
— wärme 177.
Reduktionsflamme 211.
Reduktionsketten 205.
Refraktionskonstante 99.
Rektifikation 127.
Regeln, s. Namen derselben.
Reste 67.
Ringisomerie 50. 53.
Röntgenstrahlen 216.
Rotationspolar. 94.
Rotierung der C-Atome 60.
Rubingläser 135.
Salze 144.
— komplexe 147.
Salzbildung 145.
Sättigungkapaz. 39.
Säuren 144.
— Avidität derselben 144.

Digitized by Google

Säuren, Stärke 144.
Sauerstoff als Einheit des spez. Gewichts der Gase 111.
— als Einheit der Atom- und Molekulargew. 22. 31.
Schreibart, symbolische 35.
Schmelzen 90.
Schmelzpunkt 90.
— u. Konst. 91.
Schmelzwärme 91.
— molekulare 91.
Schwefel, Dissoz. 182.
Schwefelsäure, Elektrolyse 190.
Schwingungsebene 94.
Sechseckschema 43.
Seitenisomerie 52.
Sensibilisation, chem. 213.
— opt. 213.
Sieden 96.
Siedepunkt 95.
— absolut. 96.
— von Gemengen 130.
— u. Konst. 96.
Siedepunkterhöhung 26.
Sole 134.
Spaltung razem. Verb. 101.
Spannkraft der Gase 104.
— der Dämpfe 105.
Spannung, elekt. 185. 197.
Spannungsunterschied, elekt. = Potentialuntersch. = Potential.
Spannungsreihe der Metalle 202.
Spannungstheorie, Baeyersche 64.
Spektra 95. 103. 114.
Spektralanalyse 114.
Spektrum, Absorptions- 114.
— Emissions- 114.
— diskontinuierliches 114.
— kontinuierliches 114.
— Umkehrung 115.
— der Gase 114.
Spiegelbildisomerie 60.
Stärke der Säuren 144.
Statik, chem. 3. 152.
Status nascens 8. 16.
Stereoisomerie 60.
Stickstoff, Isomerie 65.
Stoff 2.
Stoffe, einfache 4.
— des Gleichgewichts 165.
Stoffe, Eigensch. 82.
— feste, Eigensch. 85.
— feste, Einfluß auf das Gleichgewicht 161. 203.
— flüssige, Eigensch. 95.
— gasförmige, Eigensch. 103.
— katalytische 173.
— organische 4.
— organisierte 4.
— stereoisomere 60.
— zusammengesetzte 4.
— Zustände 83.
Stöchiometrie 3. 4.
— im engeren Sinne 3.
Strom, elekt. Erzeugung 200.
— elekt. Messung 185. 192.
Stromdichte 198.
Struktur, axialsymmetrische 63.
— plansymmetrische 63.
Struktur der Flamme 211.
Strukturformeln 40.
Substanz 2.
Substitution 44.
Sublimation 91.
Sublimationsdruck 91.
Sublimationswärme 91.
Symbole, chem. 35.
Symmetrieebene der Kristalle 87.
Synisomerie 65.
Synsthese 2. 72.
— durch Katalyse 175.
System, chem. 159.
— der Kristalle 88.
— natürliches 118.
— periodisches 118.
Systeme, variable 168.
Tabelle der Atomgewichte 36.
— des period. Systems 118.
Tautomerie 55.
Teilungskoeffizient 130.
Temperaturkoeffizient 154.
Temperatur, kritische 105.
— u. Reaktionsgeschw. 84.
— Gleichgewicht 164.
— der Flamme 211.
Tetraederform der C-Atome 58.
Thermochemie 154.
Thermodynamik 9. 154.
Thermoneutralität 177.
Theorie 14.

Digitized by Google

Theorie der Atome u. Mol. 14.
— der Atomigkeit 38.
— der chem. Verwandtschaft 8.
— der elektrol. Dissoz. 139.
— der galvan. Ketten 201.
— der Ionen 139.
— der Valenz 38.
— der Wertigkeit 38.
— kinetische, der Gase 104.
— von Arrhenius 139.
— von Le Bel u. vant'Hoff 58.
— von van der Waals 109.
— von vant'Hoff 136.
Thomsons Prinzip 179.
Transisomerie 63.
Trimorph 89.
Troutonsche Regel 85.
Überführungszahl 198.
Überhitzung 96.
Überkaltung 90.
Überschmelzung 90.
Übersättigung 124.
Überschuß eines Stoffes, Einfluß auf Gleichgew. 161. 203.
Umkehrung des Spektrums 115.
Umlagerung 151.
— allotrope 151.
— isomere 151.
Umsetzungen, chem. 5. 151, s. auch Reaktionen.
Umwandlung der Energiearten 154. 158. 176. 184. 209. 214.
Umwandlungstemperatur 87.
Unterkühlung 90.
Unterstützung der Affinität 153.
Ursachen chem. Vorgänge 152.
Urstoffe 4.
Ursubstanz der Elemente 215.
Valenz 39.
van der Waals, Gleichung 109.
van't Hoff-Le Belsche Theorie 58.
van't Hoffsche Gleichung 94.
— — Theorie 26.
van't Hoffsches Prinzip 163.
Variables Gleichgewicht 168.
Verbindung, chem. 6. 151.
Verbindungen 4.
— aliphat. 48.
— aktive 61. 94.
— cykl. 50.
Verbindungen, endothermische 178.
— exothermische 177.
— gesätt. 42.
— heterocykl. 53.
— inaktive 61. 94.
— — spaltbare 61. 94.
— kondens. 44.
— nach veränd. Verhält. 122.
— stereoisomere 57.
— ungesättigte 42.
Verbindungsgewichte 11.
Verbrennung 209.
Verbrennungskalorimeter 177.
Verbrennungswärme 177.
Verdampfen 90.
Verdampfungswärme 96.
— molek. 96.
Verdunstung 95.
Verdunstungskälte 106.
Verdünnung u. osmot. Druck 137.
— und Leitfähigkeit 138.
Verdünnungsgesetz 141.
Verdünnungswärme 177.
Vereinigung, chem. 150.
Verflüssigung der Gase 105.
Verkettung der Atome 40.
Verlauf, chem., vollkomm. 162.
— — Vorgänge 151.
Verteilungsgesetz 165.
Verwandtschaft, chem. s. Affinität
Verwandtschaftslehre 3. 149.
Voltameter 192.
Voltasche Ketten 203.
Volum, kritisches 105.
— spezifisches 92.
— wahres 17.
Volumenenergie 158.
Volumenverhältnisse fest. Stoffe 92.
— flüss. Stoffe 98.
— gasförm. Stoffe 106.
Volumges., Gay-Lussacsches 12.
Volumgewicht der Gase 111.
Volumverhältnisse der Gase 12.
Vorgang, chem. 5. 150.
— an den Elektroden 189.
— endothermischer 177.
— exothermischer 177.
— bis zum Gleichgew. 158.

Digitized by Google

Vorgang, photochem. 213.
— physikal. 150.
— sekundärer 190.
— vollkommen verlaufender 162.
Wärme, Beschleunigung chem. Vorgänge durch 173.
— u. Gleichgewicht 164.
— spez. 34. 93.
— fester Stoffe 52.
— Joulesche 185.
Wärmeenergie 176.
— u. Affinität 176.
— Umwandlung in chem. Energ. 180.
Wärmekapazität fester Stoffe 93.
— flüss. Stoffe 98.
— gasförm. Stoffe 112.
Wärmetheorie, mech. 9.
Wärmetönung 177.
Wasser, Dissoz. 180.
— Elektrol. 190.
Wasserdampf, Bildungswärme 179.
— u. Eisen, Gleichgew. 161.
Wasserstoff als Einheit d. Atom- u. Molekulargew. 32.
— u. Eisenoxyd 161.
Wechselstromelektrol. 197.
Weinsäure, Best. d. Konfig. 8.
Wertigkeit 39. 190. 195.
Zahlen, Bedeutung 50. 55.
Zeemannsches Phänomen 114.
Zerlegung, chem. 151.
— Hauptursachen der 153.
— endotherm. Verb. 183.
— razem. Verb. 101.
Zersetzung, chem. 151.
Zersetzungswärme 117.
Zersetzungsspannung 198.
Zirkularpolarisation 94.
Zustände des Stoffes 83.
Zustandsgleichung der Gase 107. 109.

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

Digitized by Google

Aus den Besprechungen der ersten Auflage von **Arnold, Abriss.**

Zeitschrift für Elektrochemie. Das vorliegende Buch will dem jungen Chemiker oder demjenigen der alten Schule in leichter Form die Grundbegriffe der modernen physikalischen Chemie übermitteln. Nach Anordnung, Inhalt und Umfang kann diese Absicht als wohlgelungen bezeichnet werden, und man wird in diesem kleinen Büchlein viel mehr von theoretisch Wichtigem finden als in manchen viel größeren und anspruchsvolleren Werken der anorganischen Chemie. Die reichliche, in Kleindruck angefügte Beigabe von illustrierenden Beispielen zu den mitgeteilten Gesetzen wirkt sehr förderlich für das Verständnis dieser, und man darf wohl sagen, daß ein Büchlein dieses Inhalts und Umfangs **eine wirkliche Lücke unserer chemischen Literatur ausfüllt.** Das gute Register und der billige Preis seien nicht vergessen, als Vorzüge hervorgehoben zu werden. (R. A.)

Zeitschrift für physikalische Chemie. Da im übrigen eine recht erhebliche Menge gesunden Wissens vermittelt wird, so darf man im ganzen dem Buche eine günstige Wirkung voraussagen. (W. O.)

Zeitschrift für Tiermedizin. . . . das Wichtigste aus dem Gebiete der allgemeinen Chemie in kurzer, knapper, dabei aber trotz der Schwierigkeit des zu bewältigenden Stoffes in überaus klarer und selbst für Anfänger leicht faßlichen Weise zusammengestellt; allen Interessenten auf das Wärmste zu empfehlen. (Klimmer.)

Pharmaxeutische Zeitung. In der dem bekannten Arnoldschen Repetitorium eigenartig markanten Form und Ausdrucksweise . . . . Für den Vorbereitungsunterricht oder zur gelegentlichen Orientierung wird eine durchaus geeignete Darlegung der modernen Anschauung und Erklärung der modernen Begriffe der allgemeinen Chemie gegeben.

Pharmaxeutische Centralhalle. . . . Sowohl derjenige, welcher die allgemeine Chemie weniger eingehend studiert hat, als auch der Studierende, der sich für die zugehörigen Spezialwerke vorbereiten will, wird in dem Arnoldschen Abriß nicht vergebens suchen. (Σ.)

Lit. Zentralbl. Erhöht wird die Brauchbarkeit des Buches, über das nur ein günstiges Urteil gefällt werden kann, durch ein sehr ausführliches Register. (S.)

Archiv für wissenschaftliche und praktische Tierheilkunde. . . . die meisten Tatsachen der allgemeinen Chemie, namentlich

Digitized by Google

aus den den Physiologen und Tierarzt interessierenden Gebieten der Osmose, der Elektro-, Thermo- und Photochemie verständlich und auch erschöpfend beschrieben sind. Darum darf den für dieses wichtige naturwissenschaftliche Gebiet sich interessierenden Kollegen das auf modern-wissenschaftlicher Höhe stehende Werkchen zum Studium empfohlen werden. (Grammlich.)

Medizinisch-Chirurgisches Centralblatt. Bei der großen Wichtigkeit, welche die physikalische Chemie für das Verständnis einer großen Zahl medizinischer Probleme besitzt, erweist Verfasser auch den wissenschaftlich arbeitenden Aerzten durch seinen Abriß einen großen Dienst.

Pädagogischer Jahresbericht. Das Werkchen erscheint sehr zweckentsprechend und ist sehr übersichtlich gedruckt, sowie mit einem vollständigen Register versehen, das es auch zum Nachschlagen sehr geeignet macht.

Monatsschrift für höhere Schulen. Bei der großen Bedeutung, die die physikalische Chemie mit ihren neuen Theorien für das Verständnis der chemischen Vorgänge erhalten hat, ist es eine dankenswerte Arbeit, wenn in einem kleinen Werke in kurzer und klarer Fassung die wichtigsten Gesetze auf diesem Gebiete zusammengestellt werden.

Schweizerische Wochenschrift für Chemie und Pharmazie. Arnolds „Repetitorium" ist an dieser Stelle schon wiederholt angezeigt worden. Der vorliegende „Abriß" ist speziell dazu geeignet, in kurzer übersichtlicher Form ältere Apotheker und Chemiker mit den modernen Anschauungen vertraut zu machen. (T.)

Berliner Tierärztliche Wochenschrift. . . . Der Stoff ist wie in dem Arnoldschen Repetitorium in der hinlänglich bekannten übersichtlichen Weise geordnet. In der leicht verständlichen und übersichtlichen und dabei doch gründlichen Art der Darstellung dürfte sich das Buch erstens zur Vorbereitung des Studiums der größeren Werke der allgemeinen Chemie besonders eignen, dann aber auch außer für die Studierenden der Tierheilkunde, welche den Stoff für die naturwissenschaftliche Prüfung beherrschen müssen, für solche praktischen Tierärzte sehr zu empfehlen sein, welche sich zum mündlichen Doktor-Examen vorbereiten; denn diese finden alles Wissenswerte in einem kleinen Raum zusammengedrängt, und übersichtlich dargestellt. (Jess.)

Digitized by Google

Verlag von **Carl Meyer (Gustav Prior)**
in Hannover u. Berlin W. 35.

Zu beziehen durch alle Buchhandlungen.

Anleitung zur qualitativen Analyse

anorganischer und organischer Stoffe

sowie zur

toxikologisch- und medizinisch-chemischen Analyse nebst einer kurzen Einführung in präparative Arbeiten und in die Gewichts- und Massanalyse

namentlich zum Gebrauche für

Mediziner und Pharmazeuten

bearbeitet von

Dr. Carl Arnold,

Professor der Chemie in Hannover.

Fünfte, verbesserte und ergänzte Auflage.

Mit 17 Tabellen und 59 Abbildungen.

1905. Lex. 8°. VIII u. 278 Seiten. Preis in Ganzl. geb. Mk. 7.—.

Diese Anleitung wird auf Wunsch, soweit der Sonderabdruck ausreicht, auch in zwei Bänden geliefert:

Abteil. 1—4 als „Anleitung zur qualitativen Analyse anorganischer Stoffe, nebst kurzer Einführung in präparative Arbeiten und in die Gewichts- und Maßanalyse". Preis geb. Mk. 5.—.

Abteil. 5—7 als „Anleitung zur qualitativen Analyse organischer Stoffe, sowie zur toxikologisch- und medizinisch-chemischen Analyse". Preis geb. Mk. 3.—.

Auch diese Auflage hat eine durchgreifende Umarbeitung und bedeutende Erweiterung erfahren, namentlich in Rücksicht auf die neue ärztliche Prüfungsordnung, welche ein halbjähriges chemisches Praktikum vorschreibt.

Digitized by Google

Verlag von **Leopold Voss** in **Hamburg.**

Repetitorium der Chemie.

Mit besonderer Berücksichtigung der für die Medizin wichtigen Verbindungen
sowie des
„Arzneibuches für das Deutsche Reich"
und anderer Pharmakopöen,
namentlich zum Gebrauche für Mediziner und Pharmazeuten.

Bearbeitet von
Dr. Carl Arnold,
Professor der Chemie an der Königl. Tierärztlichen Hochschule zu Hannover.

Elfte, verbesserte und ergänzte Auflage. Preis geb. M. 7.—.

Aus den Besprechungen früherer Auflagen:

Archiv der Pharmacie. . . . Zur Vorbereitung auf eine Prüfung dürfte für den Apotheker heute kaum etwas Zweckentsprechenderes zu finden sein.

Zeitschrift f. d. physik. u. chem. Unterricht. . . . Den Erfolg verdankt es wohl nicht zum mindesten dem Umstande, dass es auf allen Gebieten nicht nur die letzten Resultate, sondern auch die neuesten Anschauungen in knapper Form zum Ausdruck bringt.

Naturwiss. Wochenschr. . . . Das Buch steht in jeder Beziehung auf der Höhe der Disziplin.

Centralbl. f. Agriculturchemie. . . . Der Verfasser scheut offenbar weder Mühe noch Sorgfalt, das Buch auf der Höhe der Zeit zu erhalten.

Lit. Centralbl. Als **Repetitorium** für das Examen und als **Nachschlagebuch in der Praxis** kann man das Werk in jeder Beziehung empfehlen. Th. Paul.

Gesundheits-Ingenieur. Auch der Gesundheitstechniker wird selten vom Arnold im Stiche gelassen werden. Wir können das Repetitorium jedem, der sich rasch über irgend einen chemischen Körper informieren will, bestens empfehlen.

Journal für Landwirtschaft. . . . ein gutes Buch, ist mit Erfolg besonders als **kurzes Nachschlagebuch** zur Orientierung über diesen oder jenen Gegenstand der Chemie zu brauchen, zumal dasselbe ein sehr vollständiges alphabetisches Inhaltsverzeichnis besitzt und die Resultate der neuesten Forschungen bringt. Tollens.

Akadem. Monatsblätter. . . . als **Nachschlagebuch für die Praxis** wird es sich durch sein ungefähr 6000 Stichworte enthaltendes Inhaltsverzeichnis wertvoll erweisen. Fr. Fröhlich, Ingenieur.

Deutsche Medizin. Wochenschrift. . . . ein **in jeder Beziehung,** auch für den Selbstunterricht, **vorzügliches Werk.** L. Lewin.

Deutsche Ärzte-Zeitung. . . . **Gediegenes in prägnanter Kürze** für den angehenden und fertigen Arzt. Kobert.

Pharmac. Zeitung. . . . mit altbekannter Gründlichkeit,

Digitized by Google

Digitized by Google

THIS BOOK IS DUE ON THE LAST DATE STAMPED BELOW

AN INITIAL FINE OF 25 CENTS

WILL BE ASSESSED FOR FAILURE TO RETURN THIS BOOK ON THE DATE DUE. THE PENALTY WILL INCREASE TO 50 CENTS ON THE FOURTH DAY AND TO $1.00 ON THE SEVENTH DAY OVERDUE.

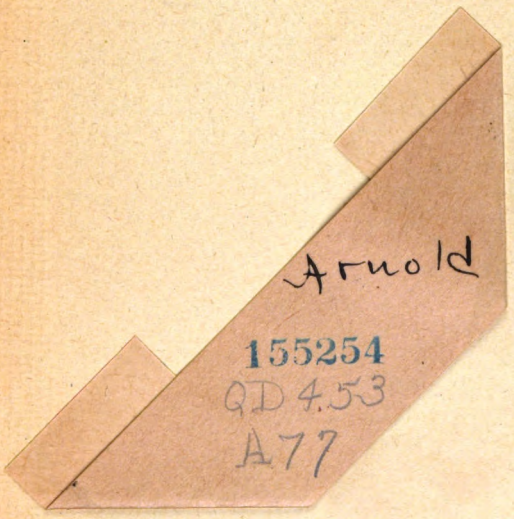
SEP 26 1936

JUN 20 1945

LD 21–100m-8,'34

Digitized by Google

YB 16902



Digitized by Google

Digitized by Google